K
6/6

TRAITÉ DE CHIMIE

PAR J. J. BERZÉLIUS.

TRADUIT

PAR Me. ESSLINGER,

SUR DES MANUSCRITS INÉDITS DE L'AUTEUR,

ET SUR LA DERNIÈRE ÉDITION ALLEMANDE.

Ire PARTIE. — *CHIMIE MINÉRALE.*

Tome Troisième.

PARIS.

FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES-ÉDITEURS,

RUE JACOB, N° 24.

J.-B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE,

RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 BIS.

M. DCCC XXXI.

RBD 36616

UNIVERSITY OF
TORONTO LIBRARY

The
Jason A. Hannah
Collection
in the History
of Medical
and Related
Sciences

TRAITÉ
DE CHIMIE.

BRUXELLES,

AU DÉPOT DE LA LIBRAIRIE
MÉDICALE FRANÇAISE;

ET A LA LIBRAIRIE PARISIENNE.

LONDRES,

CHEZ J. B. BAILLIÈRE, 3, BEDFORD-STREET,
BEDFORD SQUARE.

IMPRIMERIE DE A. FIRMIN DIDOT,
RUE JACOB, N° 24.

TRAITÉ
DE CHIMIE

PAR J. J. BERZELIUS.

TRADUIT

PAR Me. ESSLINGER,

SUR DES MANUSCRITS INÉDITS DE L'AUTEUR,

ET SUR LA DERNIÈRE ÉDITION ALLEMANDE.

Ire PARTIE. — *CHIMIE MINÉRALE.*

Tome Troisième.

PARIS.

FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES-ÉDITEURS,
RUE JACOB, N° 24.

J.-B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE,
RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 BIS.

M. DCCC XXXI.

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
University of Ottawa

K1

http://www.archive.org/details/traitdechimiep03berz

TRAITÉ

DE CHIMIE.

III. MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS QUI JOUENT PRINCIPALEMENT LE RÔLE D'ÉLÉMENT ÉLECTROPOSITIF DANS LES COMBINAISONS SALINES.

1° *De l'or.*

L'or ne se rencontre dans la nature qu'en petites quantités; on en trouve dans presque tous les pays, quoiqu'il soit plus abondant dans les contrées les plus chaudes du globe. Il est toujours à l'état natif, tantôt assez pur, tantôt mêlé avec des sulfures et des arséniures métalliques. Il accompagne souvent le sulfure de fer, et, d'après l'expérience de Gahn, il existe à peine une pyrite dans laquelle on ne puisse découvrir des traces d'or, en l'examinant avec l'exactitude convenable. C'est dans l'Amérique méridionale, et dans les monts Oural en Sibérie, qu'on l'obtient en plus grande quantité et avec le moins de peine. On l'y rencontre ordinairement en grains plus ou moins volumineux, mêlés avec du gravier, du sable et de la terre, ou entraîné avec le sable dans les rivières. En 1826, on a trouvé dans la mine Zarewo-Alexandrowsk, située dans l'Oural, un morceau d'or natif, qui pesait dix kilogrammes et demi; il était accompagné de plusieurs autres du poids d'un à deux kilogrammes. Les principales mines d'or de l'Europe existent en Hongrie.

L'or ayant été débarrassé de la plupart des matières

étrangères, par le lavage et la lévigation, on emploie le mercure, pour l'extraire de ses minerais; on fait passer l'excès du mercure, à travers une peau mince, chamoisée, et on soumet le résidu à la distillation; le mercure se volatilise et laisse l'or, accompagné fort souvent d'une certaine quantité d'argent. Voici comment on opère pour connaître la richesse des mines d'or : on dissout l'or dans l'eau régale, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, et on verse dans la liqueur une dissolution de sulfate ferreux, qui précipite l'or; on le recueille sur un filtre que l'on a d'abord pesé, on le lave et on le sèche. Pour essayer le sulfure de fer aurifère, on pulvérise le sulfure, et on le traite par l'acide nitrique fumant, qui ne dissout pas l'or et le soufre. Ce dernier est ensuite volatilisé par la calcination dans un creuset; l'or reste. Cet essai présente peut-être plus de facilité, en grillant le sulfure de fer, jusqu'à ce que tout le soufre soit brûlé, pulvérisant le résidu, et le lavant à grande eau, pour enlever les parties légères; l'or reste, et peut être débarrassé des dernières portions d'oxide ferrique, au moyen de l'acide hydrochlorique, qui dissout cet oxide. D'après Boussingault, on peut, de cette manière, faire l'essai sur cinquante grains, et laver la pyrite grillée et pulvérisée dans un tube de verre un peu large et fermé par un bout.

Pour purifier l'or qu'on rencontre ordinairement dans le commerce, on le dissout dans l'eau régale, on verse du sulfate ferreux dans la dissolution, on lave le précipité, on le fait digérer avec de l'acide hydrochlorique, puis on le réunit en un culot par la fusion avec du nitre et du borax.

La couleur et les propriétés physiques de l'or sont généralement connues. L'action de l'air et du feu n'altèrent pas son éclat. A l'état de pureté il est plus malléable qu'aucun autre métal, et presque aussi mou que du plomb; il durcit lorsqu'on le forge, et s'il est allié à un autre métal, il se fendille quand on continue de le forger; c'est pourquoi, il faut le faire rougir de temps

à autre, pour pouvoir le forger jusqu'à ce qu'il soit aminci convenablement. Sa ductilité n'a presque pas de limites; un grain d'or peut être tiré en un fil long de 500 pieds, et on réduit ce métal en feuilles, qui n'ont pas plus de $\frac{1}{200000}$ de pouce d'épaisseur. Son extension va encore plus loin dans les galons d'or. On recouvre un cylindre d'argent de $\frac{1}{48}$ de son poids d'or; puis on le tire en un fil, dont trois aunes pèsent un grain, et dont l'or fait $\frac{1}{86}$ du volume. Réaumur couvrit 360 parties d'argent de 1 partie d'or, et tira le tout en un fil, dont il fallait six pieds, pour peser un grain. Ce fil fut ensuite aplati au laminoir jusqu'à la largeur de $\frac{1}{48}$ de pouce, ce qui l'allongea en même temps d'un quart. Cependant le microscope ne put y faire apercevoir le plus petit point ou l'argent ne fût pas couvert; la pellicule d'or était égale à $\frac{1}{1000000}$ d'un pouce. A cette grande extensibilité, l'or joint beaucoup de ténacité; d'après les essais de Sickingen, un fil d'or, long de 2 pieds sur $\frac{3}{10}$ de lignes de diamètre, porte près de 16 livres $\frac{1}{2}$ avant de se rompre. L'or est moins fusible que l'argent et le cuivre, et exige environ +705 degrés thermométriques pour entrer en fusion. Il luit alors avec une couleur vert-de-mer, qui redevient jaune par le refroidissement. Il est peu volatil, et, dans nos fourneaux ordinaires, on peut le tenir très-long-temps fondu, sans qu'il perde de son poids; mais lorsqu'on le fait fondre dans le foyer d'un grand miroir ardent, il se volatilise, et une plaque d'argent, tenue à quelques pouces au-dessus, est dorée par ses vapeurs. Si on laisse une grande masse d'or se refroidir lentement, la partie qui se solidifie la première cristallise en pyramides courtes à quatre faces. L'or se contracte par le refroidissement plus qu'aucun autre métal, de sorte qu'on ne pourrait point s'en servir pour des ouvrages coulés. La pesanteur spécifique de l'or varie entre 19,4 et 19,65, suivant qu'il a été plus ou moins comprimé. Sa couleur devient plus pâle par la fusion avec du borax; mais il reprend sa

couleur jaune, quand on le fait fondre avec du nitre ou du sel marin.

Oxides d'or. L'or a moins d'affinité pour l'oxigène qu'aucun autre métal. Seul, il ne s'oxide à aucune température par le contact de l'air, quoiqu'il puisse, en combinaison avec d'autres corps oxidés, passer à l'état d'oxide, et même être vitrifié. On a prétendu qu'à une très-haute température, il brûlait et se convertissait en oxide pourpre, par exemple, par l'effet de décharges électriques, ou quand on l'expose à un courant brûlant de gaz hydrogène et de gaz oxigène. Mais ce n'est là, en grande partie, qu'une illusion d'optique, provenant de ce que l'or se volatilise à une très-haute température, et qu'à l'état de division extrême où il se trouve, après la condensation, sa couleur est purpurine. En effet, d'une part, il est très-peu probable qu'il puisse s'oxider à la température à laquelle son oxide se réduit; d'une autre part, on obtient cette poudre purpurine, soit quand des fils d'or sont volatilisés par la décharge électrique dans le gaz hydrogène, soit quand l'or est précipité d'une dissolution très-étendue par des corps qui le réduisent. Si donc il y a oxidation, dans ce cas, elle ne peut avoir lieu que pendant le refroidissement, quand la masse divisée se trouve en contact avec l'air, sur un grand nombre de points.

Il n'est cependant pas tout-à-fait incroyable que l'or puisse avoir un oxide pourpre, quoique la chose ne soit pas encore prouvée. Jusqu'à présent, nous ne lui connaissons, avec certitude, que deux degrés d'oxidation.

1° *Oxide aureux.* On l'obtient en versant à froid une dissolution de potasse caustique sur du chlorure aureux; ce dernier est décomposé, et il se sépare une poudre verte, qui est l'oxide aureux. Cet oxide est en partie dissous par la lessive; mais il ne s'y conserve pas long-temps, et commence bientôt à se décomposer, en donnant de l'oxide aurique et de l'or métallique; ce

dernier couvre le verre et, vu par transparence, il paraît vert, absolument comme une feuille d'or qu'on regarde de la même manière.

L'oxide aureux est formé de 96,13 parties de métal et 3,87 d'oxigène : il résulte de là que c'est, après les oxides uraneux et mercureux, la base salifiable qui contient le moins d'oxigène.

2° *L'oxide aurique* peut être préparé par différents procédés. Le meilleur consiste, d'après Pelletier, à dissoudre du chlorure aurique dans l'eau, et à faire digérer la dissolution avec un très-léger excès de magnésie; l'oxide aurique se précipite en combinaison avec la magnésie, et il en reste une petite quantité dans la liqueur, à l'état d'aurate magnésique. On lave bien le précipité avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus en jaune quand on y ajoute de l'acide hydrochlorique; puis on fait digérer la combinaison avec de l'acide nitrique, qui enlève la magnésie, ainsi que des traces d'oxique aurique, mais laisse la plus grande partie de ce dernier sans le dissoudre. Quand on emploie de l'acide nitrique étendu, on obtient un oxide clair, jaune-rougeâtre, qui est l'*hydrate aurique;* tandis que, quand on se sert d'acide concentré, l'oxide est anhydre, noir ou d'un brun foncé. Au lieu de magnésie, on peut aussi se servir d'oxide zincique. Si l'on veut précipiter le chlorure aurique par un alcali, il faut en ajouter moins que le chlore n'en exige pour sa saturation. On obtient ainsi, au bout de quelques heures, ou en moins de temps, si le mélange a été fait à chaud, un précipité jaune clair, qu'on a regardé pendant quelque temps, comme du sousmuriate aurique, mais d'où l'on pouvait extraire le chlorure d'or, par le lavage à l'eau bouillante. Si les dissolutions sont concentrées, et qu'on les emploie à chaud, on obtient l'oxide anhydre de couleur foncée. L'oxide, précipité par un alcali, retient de ce dernier, et il faut l'en débarrasser par l'acide nitrique. L'hydrate aurique doit être séché sans le secours de la chaleur, et donne ainsi une masse d'un brun châtain, à

cassure vitreuse. En le séchant à + 100 degrés, il se contracte promptement, perd son eau, devient noir et se réduit en partie. Dans le premier cas, il se dissout sans résidu dans l'acide hydrochlorique; dans le dernier, il reste de l'or non dissous. En conservant pendant long-temps de l'oxide aurique, même à l'obscurité, il se couvre peu à peu d'une brillante pellicule d'or; et cet effet est produit rapidement quand l'oxide est exposé aux rayons solaires, ou même seulement à la lumière du jour. Chauffé jusqu'au rouge naissant, il se décompose, dégage de l'oxigène, et laisse de l'or. On a été pendant long-temps dans l'incertitude sur la nature chimique de l'oxide aurique; c'est à un travail intéressant de J. Pelletier jeune, que nous devons d'être fixé à cet égard.

Ce chimiste a fait voir que l'oxide aurique a très-peu des propriétés qui caractérisent les bases salifiables, et que l'acide hydrochlorique est le seul acide qui le dissolve. La dissolution de l'oxide aurique dans les acides nitrique et sulfurique concentrés, loin de ressembler à la combinaison d'une base avec un acide, est plutôt analogue aux dissolutions des acides métalliques dans ces acides. Il en est précipité par l'eau. Cependant l'or se dissout, d'après Mitscherlich, dans l'acide sélénique, avec formation de sélénite aurique. Au contraire, l'oxide aurique possède à un haut degré la propriété de s'unir aux alcalis, et de former avec eux des sels particuliers, presque incolores : l'eau ne le sépare pas de ces combinaisons, mais tous les acides l'en précipitent, excepté l'acide hydrochlorique. Pelletier a démontré que la dissolution alcaline d'or qu'on obtient en ajoutant un excès d'alcali à une dissolution de chlorure aurique, n'est pas un soussel double, et que la même combinaison peut être obtenue sans la présence de l'acide hydrochlorique. Il traita par la potasse caustique, l'oxide aurique bien lavé, qu'on obtient en précipitant le sel aurique par un excès de magnésie; l'oxide aurique fut dissous, et forma avec l'alcali une combinaison incolore, qui laissa déposer

de l'oxide aurique par l'évaporation, prit une couleur jaune quand on y versa de l'acide hydrochlorique, parce qu'il se forma du chlorure aurique, et donna, par l'acide nitrique, un précipité d'hydrate aurique. En outre, Pelletier a trouvé, qu'en faisant bouillir de l'oxide aurique avec une dissolution de chlorure potassique ou sodique, celle-ci prend une couleur jaune, acquiert la propriété de réagir à la manière des alcalis, et contient du chlorure aurique et de l'aurate potassique. Si on l'étend d'une assez grande quantité d'eau pour qu'elle devienne incolore, et qu'on y ajoute de l'acide hydrochlorique, elle reprend sa couleur jaune, par suite de la décomposition de l'aurate. Les terres alcalines produisent les mêmes phénomènes que les alcalis. Quand on sursature une dissolution d'or avec de la baryte, on obtient un précipité, qui est du suraurate barytique, et la liqueur incolore renferme du chlorure barytique et de l'aurate barytique. Par l'évaporation, la terre se convertit en carbonate, et se précipite avec l'oxide aurique, sous forme d'une poudre violette. Du reste, ces aurates sont très-peu connus jusqu'à présent; on sait seulement qu'ils existent. Le seul qu'on ait étudié un peu plus, est l'aurate ammonique, connu ordinairement sous le nom *d'or fulminant*, nom qu'il doit à ce qu'il se décompose avec une détonation terrible, quand on le chauffe doucement. On l'obtient en précipitant une dissolution de chlorure aurique par un excès d'ammoniaque, avec lequel on le fait digérer; on recueille le précipité sur un filtre, et on le lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne trouble plus la dissolution d'argent; puis on le fait sécher sur du papier dans un endroit chaud, dont la température ne puisse pas atteindre celle de l'eau bouillante. Il existe deux espèces d'or fulminant L'une est d'un jaune foncé, et se forme quand on précipite la dissolution d'or par une petite quantité d'ammoniaque : c'est une combinaison d'aurate ammonique avec une certaine quantité de chlorure aurique, qui, lorsqu'on la distille dans une cornue de verre avec dix

à douze fois autant de silice en poudre fine, donne de l'eau, de l'acide hydrochlorique et du gaz nitrogène. L'or reste à l'état métallique, avec l'acide silicique, qui acquiert ainsi un aspect brun-rougeâtre. Cet or fulminant exige pour détoner une température plus élevée que l'autre, et le bruit qu'il produit n'est pas très-fort. Au contraire, l'or fulminant qui a été bien lavé par l'ébullition avec l'eau ammoniacale ou mieux encore avec une eau contenant de la potasse caustique, a une couleur brune jaunâtre, tirant sur le pourpre; après la dessiccation, il détone très-facilement avec un grand bruit accompagné d'une faible flamme. Il fait explosion, soit en le chauffant un peu au-delà du degré d'ébullition de l'eau, soit par un fort coup de marteau, et quand la quantité en est considérable, il perce la plaque métallique sur laquelle il se trouve placé. Chauffé dans un vase assez fort pour que celui-ci ne soit pas brisé, il brûle lentement sans détonation; la même chose arrive quand on le mêle avec une grande quantité d'une poudre quelconque et qu'on chauffe le mélange. La préparation de cet or fulminant exige beaucoup de précautions, et on ne doit pas en garder, si ce n'est sous l'eau; encore ce mode de conservation n'est-il pas sûr. Sa composition n'a pas été déterminée. Après l'avoir fait brûler dans des vaisseaux fermés, on trouve un peu d'ammoniaque parmi les produits de la combustion, qui consistent en eau et en gaz nitrogène. Scheele décomposa de l'or fulminant, mêlé avec du sulfate potassique, dans une cornue, à l'orifice de laquelle il avait attaché une vessie mouillée. Il obtint une quantité de sel ammoniac, équivalente environ à la trentième partie de l'or fulminant, de l'eau, de l'ammoniaque et du gaz nitrogène. D'après ce résultat, l'or fulminant contiendrait plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour la décomposition de l'oxide aurique; mais il est à présumer que Scheele s'est servi de l'espèce d'or fulminant citée la première. Proust a trouvé que 100 parties d'or fulminant, décomposées par le gaz sulfide hydrique, donnaient 73 parties d'or. Ce qu'il y a

de plus vraisemblable, c'est que l'or fulminant pur est composé de telle manière, que l'ammoniaque et l'oxide aurique se décomposent exactement l'un l'autre; et s'il renferme en même temps une quantité d'eau telle, que l'oxigène de celle-ci soit égal à celui de l'oxide aurique, il contient 74 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'or. Il est probable aussi que l'acide hydrochlorique qu'on y trouve, et qui répand l'odeur de chlore pendant la décomposition de l'or fulminant par la percussion, tient à ce que la préparation n'avait pas été bien lavée. Pour réduire l'or qui se trouve dans l'or fulminant, il faut faire digérer ce dernier avec de l'acide hydrochlorique étendu, et mettre dans la liqueur du fer, du zinc ou du mercure, qui réduisent l'or. On arrive au même résultat quand on jette de l'or fulminant, par petites portions, dans du soufre fondu, ou quand on le triture avec une grande quantité de borax, et qu'on fait fondre le mélange. L'affinité de l'oxide aurique pour l'ammoniaque, est si puissante, qu'il enlève cet alcali à tous les acides. Ainsi, quand on fait digérer de l'oxide aurique avec du sulfate ammonique, il se forme de l'or fulminant, et la liqueur devient acide.

L'oxide aurique se combine par la fusion avec différens flux vitreux, et leur donne une couleur de rubis. A cet effet, on se sert particulièrement d'une combinaison d'oxide stannique et d'or, dans des proportions qui ne sont pas encore connues, et à laquelle on donne le nom de *pourpre de Cassius*. Voici le procédé à l'aide duquel on obtient le plus beau pourpre d'or. On dissout de l'or dans un mélange d'acide nitrique et de sel ammoniac, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et l'on redissout le sel dans l'eau. On prend alors une dissolution d'étain pur de Malacca, faite avec quatre parties d'acide nitrique, et une partie d'acide hydrochlorique, étendu de moitié d'alcool; on ne met que peu d'étain à la fois dans la liqueur acide, que l'on refroidit autant que possible, pendant que la dissolution s'opère. L'étain ayant été dissous, on étend la liqueur de 80 fois autant

d'eau, et comme la couleur du précipité dépend particulièrement de l'état de dilution de la liqueur, il faut chercher à régler celle-ci avec soin. A cet effet, on verse un peu de la dissolution d'étain dans quatre verres, et on ajoute dans chaque verre une quantité d'eau, qui doit aller en croissant dans une certaine proportion; on plonge ensuite un tube de verre dans la dissolution d'or, et l'on essaie dans quel verre on obtient la plus belle couleur, quand on y enfonce le tube. D'après cela, on étend toute la dissolution d'une quantité d'eau proportionnelle à celle qui se trouve dans ce verre, puis on y verse goutte à goutte la dissolution d'or. On obtient ainsi une liqueur d'un beau pourpre, qui est d'abord transparente, et d'où le pourpre se dépose peu à peu, de manière qu'elle se décolore. On la filtre, et on lave le pourpre. Si, au lieu d'observer ces précautions, on mêle les dissolutions à l'état concentré, il se forme un précipité brun-noirâtre, qui est un alliage l'or et d'étain, qui prend, par le brunissoir, un éclat métallique jaune, et qui, chauffé dans un creuset, fond et donne un régule jaune-pâle. Les dissolutions peu étendues donnent bien une espèce de pourpre; mais sa couleur est très-foncée et devient noire par la dessiccation. Le pourpre de Cassius sert surtout pour colorer les émaux et pour faire des rubis artificiels, qu'on obtient en le fondant avec du verre de cristal ou avec du strass. Il arrive quelquefois que la couleur disparaît par la fusion; mais elle renaît, quand on tient le morceau de verre dans la flamme fumante d'une substance végétale. La présence de l'oxide stannique ne contribue pas à la couleur du flux; car on peut aussi la produire en précipitant le chlorure aurique par le nitrate mercureux, et ce précipité sert au même usage. D'après Marcadieu, on obtient aussi du pourpre, en faisant fondre l'or avec l'étain ou le zinc, et traitant l'alliage par l'acide nitrique, qui laisse du pourpre indissous; l'acide hydrochlorique s'empare du métal oxidable, en laissant de l'or métallique. On peut même se procurer du pourpre

avec de l'or en feuilles pulvérisé. On ne sait pas encore avec certitude dans quel état se trouve l'or dans le pourpre. Plusieurs chimistes pensent, qu'il est à l'état métallique, simplement mêlé avec l'oxide stannique; cependant quand on réduit un sel d'or, mêlé avec une poudre quelconque, le mélange donne bien une poudre d'un rouge de brique, dont l'aspect n'a rien de métallique; mais cette poudre ne possède pas la couleur claire et transparente du pourpre, et quand on calcine ce dernier dans une petite cornue, il prend la même couleur rouge de brique, ce qui prouve que l'or a repris la forme métallique par l'effet de la calcination. En outre, le pourpre abandonne 7,5 pour cent d'eau, sans une trace de gaz oxigène. Il résulte de là, qu'il doit être une combinaison d'oxide stanneux et d'or à un degré particulier d'oxidation, moins élevé que celui de l'oxide aurique, et plus élevé que celui de l'oxide aureux (ce dernier est vert); et ils doivent être unis dans une proportion telle, que l'oxide stanneux puisse se combiner avec tout l'oxigène que l'oxide d'or abandonne à la chaleur rouge. En même temps, le pourpre de Cassius est un hydrate; car à + 100 degrés, et à quelques degrés au-dessus, il conserve son eau sans altération. Il contient en outre une certaine quantité d'oxide stannique, simplement mêlé avec lui; cet oxide s'est formé aux dépens de l'air contenu dans l'eau, employée pour étendre les liqueurs, et il a été précipité de la dissolution par l'eau. Ce qui prouve que le pourpre ne renferme, ni de l'or métallique, ni de l'oxide aurique, c'est qu'il se dissout dans l'ammoniaque caustique, qui laisserait le métal sans le dissoudre, ou formerait de l'or fulminant avec l'oxide, si l'un de ces deux corps s'y trouvait. La dissolution ammoniacale est un liquide rouge foncé, d'où le pourpre se précipite, à l'état de gelée, par l'évaporation spontanée de l'ammoniaque; quand on traite le pourpre calciné par l'eau régale, celle-ci dissout l'or, tandis que l'oxide stannique reste. Le pourpre humide est décomposé par l'acide hydrochlorique bouillant, qui dissout l'oxide stannique et

laisse l'or; mais quand il a été calciné, il n'en est pas attaqué, parce que l'oxide stannique qui a été chauffé au rouge, est insoluble dans les acides. J'ai trouvé le pourpre de Cassius formé de 64 parties d'oxide stannique, de 28,35 d'or, et de 7,65 d'eau. Si l'or y était à l'état d'oxide aurique, l'oxide stanneux aurait eu besoin exactement de toute la quantité d'oxigène contenue dans l'oxide aurique, pour se transformer en oxide stannique; mais la méthode qu'on suit pour préparer le pourpre, paraît démontrer que l'or y est moins oxidé que dans l'oxide aurique. D'autres chimistes ont trouvé sa composition différente. Proust dit qu'il contient 76 parties d'oxide stannique et 24 parties d'or métallique; Oberkampf a trouvé dans le pourpre foncé 60,18 parties d'oxide stannique et 39,82 d'or; et dans le pourpre clair 20,58 d'oxide stannique et 79,42 d'or. Ces différences tiennent évidemment à ce que la combinaison chimique qui constitue le pourpre de Cassius, est mêlée avec de l'oxide stannique.

La difficulté qu'on éprouve à obtenir l'oxide aurique à l'état isolé, sans qu'il s'en réduise une partie, est la cause des différences qu'on observe dans les données des chimistes sur sa composition. J'ai trouvé qu'il renferme 10,77 pour cent d'oxigène, et que l'or y est combiné avec trois fois plus d'oxigène que dans l'oxide aureux. Au reste, l'analyse de l'oxide aurique est une tâche très-difficile. La proportion d'oxigène qu'il renferme a été déterminée d'après les quantités de mercure et de phosphore qui sont nécessaires pour réduire une certaine quantité d'or.

Avant de quitter les oxides d'or, je dirai encore un mot de l'existence probable d'un oxide pourpre, intermédiaire entre les deux précédens, qui se forme dans la préparation du pourpre de Cassius, ainsi que quand on traite des sels d'or par des substances animales ou végétales. Quand une dissolution d'or est mise en contact avec la peau, les cheveux, les ongles ou d'autres parties semblables, elle les teint d'une couleur pourpre

très-intense, qui n'est pas de l'or métallique, car elle est translucide sur des membranes transparentes. Du papier coloré en pourpre par une dissolution d'or, devient doré, quand on l'introduit humide dans du gaz phosphure d'hydrogène, qui ramène l'or à l'état métallique. En mêlant une dissolution d'or avec différentes couleurs végétales, elles en sont précipitées; le précipité renferme l'oxide pourpre, et n'est pas décomposé par l'acide hydrochlorique. Oberkampf a trouvé qu'en dirigeant, pendant long-temps, un courant de gaz hydrogène à travers une dissolution de chlorure aurique, la liqueur jaune devient d'un beau pourpre, sans qu'il se forme un précipité; si ensuite on la chauffe, elle laisse déposer de l'or métallique et repasse au jaune. Comme la manière de produire le pourpre de Cassius montre clairement que l'or ne peut pas s'y trouver à l'état d'oxide aurique, il faut qu'il soit réduit jusqu'à un certain point; et comme il n'est attaqué par les acides, ni dans le pourpre d'or, ni dans d'autres précipités de couleur pourpre, il devient probable que cet oxide pourpre n'est point une base salifiable. Ne se pourrait-il pas qu'il constituât un degré d'oxidation inférieur à celui de l'oxide aurique, et ne serait-il pas possible qu'il tînt le milieu entre l'oxide aureux et l'oxide aurique, puisque l'or fait un saut tout-à-fait insolite pour se combiner dans l'oxide aurique avec une quantité d'oxigène triple de celle qui entre dans la composition de l'oxide aureux. Plus loin, nous verrons que l'osmium et l'iridium possèdent de semblables oxides intermédiaires.

Sulfures d'or. L'or se combine avec le soufre en deux proportions.

1° *Sulfure aureux.* On l'obtient en faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans une dissolution aqueuse et bouillante de chlorure aurique. Il se forme simultanément de l'acide sulfurique, de l'acide hydrochlorique et de l'eau, et le sulfure se précipite. Il est d'un brun foncé, presque noir. Après la dessiccation il est noir, en

masse, mais d'un brun foncé en poudre. Quand on le chauffe, il abandonne du soufre, et laisse de l'or. On n'a pas encore examiné jusqu'à quel point il est sulfobase.

2° Le *sulfure aurique*, qu'on peut nommer avec tout autant de droit *sulfide aurique*, se forme, quand on précipite à froid, par le sulfide hydrique, une dissolution d'or, étendue d'eau. On l'obtient aussi, par la voie sèche, en faisant fondre du persulfure de potassium avec de l'or en excès; il se forme un sulfaurate potassique, que l'on peut dissoudre dans l'eau. Les acides précipitent du sulfide aurique de la dissolution. C'est une masse floconneuse, d'un jaune foncé, qui devient encore plus foncée par la dessiccation, et abandonne le soufre à une douce chaleur. Cette combinaison joue le rôle d'une sulfobase à l'égard des sulfides électronégatifs, et forme avec eux des sulfosels particuliers; mais, envers les sulfures électropositifs, elle se comporte comme un sulfide. C'est pour cela qu'elle se dissout dans les sulfures alcalins, et chasse, à l'aide de l'ébullition, le sulfide hydrique des sulfhydrates. Le sulfide aurique se dissout dans la potasse caustique bouillante, et laisse une certaine quantité d'or réduit; en effet, pour passer à l'état de sulfure de potassium, la potasse cède son oxigène, non pas à l'or, mais au soufre, et le potassium qui résulte de cette désoxidation, se combine avec une certaine quantité de soufre, qu'il enlève aussi à l'or; de sorte que l'or qui était uni à ces deux portions, se trouve réduit.

Le sulfide aurique est formé, d'après l'analyse d'Oberkampf, de 80,47 parties d'or et 19,53 de soufre; ou 100 parties de métal se combinent avec 24,27 de soufre, pour le produire, composition proportionnelle à celle de l'oxide aurique. Le sulfure aureux est formé de 92,51 parties d'or et 7,49 de soufre.

Phosphure d'or. L'or se combine facilement avec le phosphore. La combinaison est plus fusible que l'or seul et a une couleur pâle presque blanche. Quand on la calcine à l'air libre, elle se décompose, et le phosphore brûle.

En faisant passer du gaz phosphure d'hydrogène à travers une dissolution d'or, il se précipite d'abord de l'or métallique, d'après les essais d'Oberkampf; mais ensuite, lorsque le sel est décomposé, le gaz que l'on continue à faire arriver dans la liqueur, se combine avec l'or et donne naissance à une masse noire, homogène, d'un aspect nullement métallique, qui n'est pas altérée à la température ordinaire de l'air; jetée sur des charbons ardens, elle brûle avec les phénomènes qui accompagnent habituellement la combustion du phosphore, et laisse de l'or métallique. Mis dans une dissolution d'or, ce phosphure se décompose, et donne naissance à un précipité d'or, pendant que le phosphore s'acidifie. Les expériences d'Oberkampf ne décident pas si, dans cette opération, l'hydrogène se sépare du phosphore, ou s'il se combine en même temps avec l'or.

On ignore si l'or s'unit au *carbone*. Black a trouvé qu'en cémentant long-temps ce métal entre des charbons, il acquiert la belle couleur jaune, qu'à Venise on donne aux sequins, et dont on y fait un secret. Cependant la couleur jaune ne s'étendait pas plus loin qu'à la surface.

L'or ne se combine pas avec l'hydrogène. Cependant Ritter a prétendu qu'en se servant de fils d'or, pour décomposer l'eau par la pile, il se formait au côté négatif une combinaison d'or et d'hydrogène.

Alliages d'or. Les combinaisons de l'or avec les radicaux des alcalis et des terres, n'ont pas encore été examinées.

L'or se combine aisément avec l'*arsenic*. Les vapeurs même de ce métal, quand elles rencontrent de l'or chauffé au rouge, se combinent avec lui, de manière à donner naissance à une masse métallique, grise et cassante, qui renferme environ $\frac{1}{241}$ d'arsenic; $\frac{1}{900}$ d'arsenic suffit pour priver l'or de sa malléabilité, sans que sa couleur en soit altérée (1).

---

(1) En suivant un ordre rigoureux, dans l'histoire des allia-

On trouve l'or combiné avec le *tellure* dans plusieurs mines de la Transylvanie. La combinaison porte le nom de *telluride aurique*, se comporte comme élément électronégatif à l'égard des tellurures, et forme avec eux des telluraurates particuliers. Il correspond par sa composition à l'oxide aurique, et prend naissance, quand on précipite du chlorure aurique par le telluride hydrique ou le tellurure potassique. Dans l'or graphique, l'or est combiné avec une proportion double de tellure, de manière à former un *telluride hyperaurique*, qui est uni à du tellurure argentique; ce dernier joue le rôle de base.

L'or s'unit facilement à l'*antimoine*, quand on les fait fondre ensemble; il en résulte un alliage pâle et cassant, qui se décompose en totalité, quand on le tient long-temps fondu dans un vase ouvert, et laisse l'or pur.

L'alliage d'une partie d'or et de $\frac{1}{14}$ de *platine* a une couleur jaune pâle, semblable à celle de l'argent terni, et possède beaucoup de malléabilité. Par une plus grande quantité de platine, l'or perd totalement sa couleur et sa malléabilité, et devient très-réfractaire.

L'or peut être allié, par la fusion, à l'*iridium*, au *rhodium* et à l'*osmium*; il forme avec eux des composés malléables, qui conservent assez la couleur de l'or, quand celui-ci y prédomine.

Parties égales d'or et de *palladium* donnent un alliage presque blanc; il suffit d'une petite quantité de palladium pour pâlir la couleur de l'or.

L'or et l'*argent* produisent un alliage aussi fusible que l'or, mais dont la couleur est plus pâle. Quatre parties d'or et une d'argent constituent l'*électrum* des Anciens, composé qu'on croyait plus brillant à la lumière

---

ges, je ne devrais parler que de ceux qui sont formés par des métaux qui ont déja été décrits; mais j'ai cru devoir m'écarter de cette règle pour les métaux les plus employés; car c'est parmi ces derniers que le lecteur va naturellement chercher leurs alliages avec les métaux dont on fait un usage moins fréquent.

du feu que l'argent. Un alliage semblable se rencontre dans le règne minéral et a reçu le même nom.

D'après les intéressantes recherches de Boussingault, les alliages d'or et d'argent qu'on trouve dans la nature, sont toujours le résultat de combinaisons en proportions définies. Le plus ordinaire de ces alliages est composé de 35,22 parties d'argent et de 64,78 d'or, proportion telle, que l'or exigerait, pour passer à l'état d'oxide aurique, trois fois plus d'oxigène que l'argent n'en prendrait pour se convertir en oxide argentique. L'alliage forme des cristaux cubiques d'un jaune clair, et sa pesanteur spécifique est de 12,666. En calculant sa densité d'après celle de ces élémens séparés, elle devrait être de 16,931; cette combinaison a donc augmenté de volume. Un autre alliage natif, qui cristallise également en cubes, renferme 73,4 parties d'or et 26,6 d'argent; ce dernier y est donc combiné avec une fois et demie autant d'or que dans le précédent. Un troisième alliage contient 84,71 parties d'or et 15,29 d'argent, c'est-à-dire une quantité d'or, qui est, relativement à l'argent, double de celle qui entre dans le premier. Dans un quatrième alliage, on trouve 88,04 d'or et 11,96 d'argent, ou quatre fois plus d'or que dans le premier. Sa pesanteur spécifique est de 14,7 et devrait être de 18,223, d'après le calcul. Les multiples de l'or, dans ces quatre combinaisons, sont donc 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2 et 4. Il paraît encore exister quelques alliages dans d'autres proportions; mais ils sont plus rares, et il est possible qu'ils soient de simples mélanges de deux d'entre les précédens.

Le *mercure* se combine aisément avec l'or, et forme avec lui un amalgame blanc, qui, lorsqu'il a été préparé à chaud et qu'on le laisse refroidir lentement, forme des cristaux dendritiques ou des prismes à quatre pans. L'amalgame saturé est ferme et dur; mais il se ramollit quand on le pétrit ou qu'on le fait chauffer. Soumis à la distillation, il se décompose, et l'or reste pur. On emploie ordinairement cet amalgame pour do-

rer le laiton, le cuivre ou l'argent. A cet effet, on décape bien le métal, on le chauffe, et on l'enduit d'acide nitrique, et d'un peu de mercure, de manière à l'en couvrir uniformément; puis on y applique l'amalgame d'or, et on chasse le mercure par la chaleur. L'or reste à la surface du métal, sous forme d'un enduit brun foncé. On le couvre ensuite d'un mélange pulvérulent de nitre, de sel ammoniac, de vitriol de fer et de vert de gris, soit seul, soit pétri avec de la cire fondue, et on le chauffe jusqu'à ce que la masse commence à fumer. L'or prend alors une couleur plus claire, et un peu du métal qu'il couvre, passe à l'état d'oxide, qu'on enlève en faisant bouillir la pièce dans une dissolution d'une partie de tartre et de deux parties de sel marin. Enfin, on polit la pièce dorée avec le brunissoir ou la sanguine, ce qui sert en même temps à étendre l'or uniformément sur tous les points de la surface métallique. La dorure sur cuivre et sur laiton a la couleur de l'or, mais celle sur argent est toujours un peu brunâtre. Il existe une autre méthode pour dorer l'intérieur des vases et des objets qui n'ont pas besoin d'être nettoyés souvent. On imbibe des petits morceaux de toile de lin d'une dissolution d'or dans l'acide nitrique et le sel marin, on les fait sécher et on les réduit en cendres. On prend alors un morceau de liége lisse, légèrement charbonné à un des bouts, on l'humecte, on le trempe dans la cendre, et on frotte la surface du métal jusqu'à ce qu'elle soit entièrement couverte d'or. On la polit ensuite avec du linge fin, étendu sur un morceau de liége mou. Cette dorure est susceptible d'un très-beau poli.

L'or et le *cuivre* pur forment un alliage malléable. Celui dont on se sert pour les bijoux ordinaires, et qui contient 23,6 pour cent de cuivre, se ternit assez souvent par l'usage, et prend un aspect sale, ce qui provient de l'oxidation du cuivre. On peut lui rendre sa couleur primitive, en le lavant avec un peu d'ammoniaque caustique. Le cuivre impur fait perdre à l'or sa malléabilité, et, d'après Hatchett, la monnaie de cuivre

suédoise le rend cassant comme du verre. Ainsi que je le dirai plus loin, on ajoute du cuivre à l'or destiné pour être monnayé ou travaillé.

L'or allié à $\frac{1}{12}$ de *bismuth* donne un composé cassant, d'un jaune pâle. Il ne faut pas plus de $\frac{1}{1920}$ de bismuth pour rendre l'or cassant, et lorsqu'on fait fondre de l'or et du bismuth, l'un près de l'autre, la malléabilité du premier en souffre.

L'*étain* a une très-grande affinité pour l'or. J'ai dit plus haut qu'ils se précipitent ensemble à l'état métallique, quand on mêle des dissolutions concentrées de chlorure aurique et de chlorure stanneux. En faisant fondre le précipité, on obtient un alliage blanc, qui n'est pas malléable. Quand on fond du pourpre de Cassius avec du nitre, l'étain est réduit en même temps que l'or, malgré la présence du nitre, et l'on obtient un régule blanc. Une faible quantité d'étain ne détruit pas la malléabilité de l'or, et il est encore un peu malléable quand la quantité d'étain s'élève jusqu'à $\frac{1}{12}$.

Le *plomb* s'allie aisément à l'or, auquel il fait perdre sa malléabilité; avec $\frac{1}{12}$ de plomb on obtient une combinaison qui a la couleur de l'or, mais qui est cassante comme du verre. Il suffit de $\frac{1}{1920}$ de plomb pour priver l'or de sa malléabilité. Les deux métaux peuvent être séparés par la coupellation, ainsi que je le dirai à l'occasion de l'argent.

Deux parties de *laiton* détruisent la malléabilité de 52 parties d'or.

Le *nickel* et l'or forment un alliage cassant, de couleur jaune pâle; cependant on ne sait pas si cet alliage a été fait avec du nickel exempt d'arsenic.

L'or allié à $\frac{1}{14}$ de *cobalt* donne une combinaison d'un jaune mat, qui n'est nullement malléable. Elle ne l'est même pas quand elle ne renferme que $\frac{1}{65}$ de cobalt; mais l'or qui n'en contient que $\frac{1}{130}$, peut être forgé.

L'or et le *fer* produisent, en s'alliant, une combinaison malléable, qui est susceptible d'être laminée et

de recevoir des empreintes. Elle est blanche ou grise, et peut être trempée, de sorte qu'on peut l'employer pour fabriquer des instrumens tranchans.

Le *manganèse* s'unit à l'or et forme avec lui une masse métallique, cassante, d'un gris jaunâtre, qui ne s'altère pas à l'air, et qui est décomposée quand on le fait rougir dans des vaisseaux ouverts, ou qu'on la soumet à la coupellation.

Essai de l'or travaillé. La mollesse de l'or empêche de l'employer à l'état de pureté dans la fabrication des monnaies et des bijoux. Pour lui donner plus de solidité, on y ajoute de l'argent ou du cuivre, ou un alliage de tous les deux. Ces mélanges sont réglés comme il suit : une livre, poids de marc, formant huit onces, poids ordinaire, est partagée en 24 karats, dont chacun contient 12 grains. Quand l'or travaillé contient $\frac{3}{24}$ d'argent ou de cuivre, on dit qu'il contient 21 karats d'or, etc. En Suède, les orfèvres ne peuvent pas employer de l'or à moins de 18 karats et 4 grains. La qualité de l'or employé est déterminée par le contrôle, qui marque d'un timbre l'or qui a été trouvé bon, et brise celui dont le titre est trop bas. Je m'étendrai davantage là-dessus en parlant de l'argent.

Il existe plusieurs méthodes pour essayer l'or travaillé et pour le purifier. Je vais les indiquer en peu de mots.

On essaie d'abord l'or sur une pierre de touche avec ce qu'on appelle les aiguilles à essayer. La pierre de touche (cornéenne lydienne) est une espèce de trapp noir et poli. Les aiguilles sont de petites bandelettes d'or, alliées avec différentes proportions d'argent ou de cuivre ; on en a pour chaque demi-karat au-moins depuis 15 jusqu'à 23 $\frac{1}{3}$, et elles sont faites avec cinq mélanges différens ; savoir : avec de l'argent pur, du cuivre pur, un mélange de $\frac{2}{3}$ d'argent et de $\frac{1}{3}$ de cuivre, un mélange de parties égales de cuivre et d'argent, enfin, un mélange de $\frac{1}{3}$ d'argent et $\frac{2}{3}$ de cuivre. On frotte l'or qu'on veut essayer, sur la pierre de touche, et à côté de la trace

qu'il laisse, on en fait une autre avec l'aiguille dont la couleur se rapproche le plus de la sienne. L'or qu'on essaie est alors au même titre que l'aiguille dont la trace métallique ressemble le plus à la sienne. Quand on connaît ainsi à peu près le degré de pureté de l'or, on le réduit par le marteau en plaques minces, on le fait fondre dans une coupelle avec $3\frac{1}{2}$ autant d'argent pur qu'il contient d'or fin, et avec 3 à 4 fois autant de plomb que pèse cette masse, et on fait partir le plomb à l'aide de la coupellation, opération dont je parlerai plus au long à l'article de l'argent. L'or et l'argent restent; le cuivre s'oxide en même temps que le plomb, et passe avec lui dans la coupelle. On appelle cette opération *inquartation*, parce que l'or entre pour un quart dans l'alliage coupellé, proportion qui permet d'en extraire complètement l'argent, sans que l'or restant perde sa cohérence. On réduit l'alliage d'or en une lame mince, qu'on roule sur elle-même en forme de cornet et que l'on fait rougir. On la pèse et on l'introduit dans de l'acide nitrique pur, très-étendu, et surtout exempt d'acide nitreux et d'acide hydrochlorique. L'argent est dissous, et l'or reste sans être attaqué. L'acide étant saturé, on verse sur le métal de l'acide nitrique plus fort que le premier, mais exempt aussi d'acide hydrochlorique, et on finit par faire bouillir la liqueur, afin d'enlever tout l'argent. La proportion de ce dernier étant telle, que l'or conserve la forme de cornet, il est bien plus facile de laver et peser, que s'il tombait en poudre; car, dans ce dernier cas, on serait obligé d'employer un filtre, et le résultat de l'essai serait moins certain. On fait bouillir l'or avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus troublée par une dissolution de sel marin, puis on le retire avec soin et on le fait rougir. La perte que la masse a éprouvée pendant la coupellation, indique la quantité de cuivre qui était contenue dans l'alliage, et l'on trouve la proportion d'argent par le poids de l'or qui reste. Quand on

fait cette opération, il ne faut pas oublier qu'il se dissout de l'or, si l'acide nitrique contient de l'acide hydrochlorique ou de l'acide nitreux; à la vérité, la quantité dissoute est peu considérable dans le dernier cas, mais assez pour conduire à un résultat inexact.

Le procédé qui consiste à séparer l'or de l'argent ou du cuivre par l'acide nitrique, a recu le nom de *départ*. Il peut aussi être exécuté en grand; mais il ne fournit pas de l'or parfaitement pur, et va tout au plus jusqu'à 23 karats et 10 grains. Les frais qu'il occasionne ne sont pas compensés quand la quantité d'or est si faible, qu'elle ne s'élève qu'à un grain tout au plus.

Il existe encore d'autres méthodes pour purifier l'or en grand.

1° *Cémentation.* On aplatit bien l'or, on l'entoure, dans un creuset, d'un mélange pulvérulent de 4 parties de brique pilée, 1 de vitriol fortement calciné et 1 de sel marin, puis on le tient pendant seize à dix-huit heures à la chaleur rouge. Les vapeurs d'acide hydrochlorique et d'acide sulfurique qui se forment, dans ce cas, attaquent les métaux mêlés avec l'or, et la brique pilée s'oppose à la fusion de la masse. Si la première cémentation ne suffit pas pour purifier l'or, on la répète; mais alors on prend du nitre, au lieu de sel marin. On emploie ce même procédé pour affiner la surface de pièces d'orfévrerie d'un titre inférieur, après quoi on les polit. Dans ce cas, la cémentation produit le même effet que le tartre et le sel marin, quand on les fait bouillir avec l'argent dont on veut rendre la surface plus blanche. Il est aisé de s'apercevoir que l'or a été cémenté, à ce que la trace sur la pierre de touche indique de l'or à 24 karats, cas dans lequel on est toujours fondé à soupçonner une pareille cémentation. Si l'on coupe avec des ciseaux une pièce d'or ainsi cémentée, la tranche est au même degré de pureté que la surface, parce que l'or pur de la surface suit les ciseaux. Il ne faut donc couper la pièce qu'à moitié, bri-

ser le reste, et essayer la surface de la cassure sur la pierre de touche (1).

2° *Fusion avec le sulfure antimonique.* On vernit un creuset avec du borax; à cet effet, on répand ce dernier à l'état de poudre sur la paroi interne humectée du creuset, puis on le fait fondre. Après avoir fondu, dans ce creuset, deux parties de sulfure antimonique, on y introduit une partie d'or dont le titre ne doit pas être au-dessous de 16 karats. Le soufre se combine alors avec les métaux étrangers, tandis que l'antimoine s'unit à l'or. On verse l'alliage d'or et d'antimoine, et on remet les scories, qui contiennent encore de l'or, dans le creuset, avec une nouvelle portion de sulfure antimonique; on obtient alors un or plus chargé d'antimoine, et des scories que l'on peut fondre encore une fois avec deux parties de sulfure antimonique. On réunit tous les régules d'or et d'antimoine, on les fait refondre avec deux parties de sulfure, et on décompose le régule qui en résulte par la fusion dans des vases ouverts. Pour favoriser la volatilisation de l'antimoine, on souffle légèrement avec un soufflet à main sur la masse fondue, jusqu'à ce que l'or soit clair; ou bien on fond le régule dans un large creuset avec trois fois autant de nitre, de sorte que l'antimoine est oxidé, tandis que l'or reste à l'état métallique. Si l'or destiné au raffinage est à moins de 16 karats, il faut, dans la première fusion, ajouter du soufre en même temps que le sulfure antimonique.

3° *Fusion avec l'oxide plombique et le soufre.* Après qu'elle est exécutée, on ajoute à la masse, de la poudre de charbon, et on obtient de l'or allié avec du plomb, que l'on soumet à la coupellation.

---

(1) A la Monnaie de Paris, on a eu un exemple frappant de cette extensibilité de l'or. Quelques louis d'or, qui avaient circulé dans le commerce, furent trouvés d'une pesanteur extraordinaire, et l'on soupçonna qu'ils contenaient du platine. On les coupa en deux, sans apercevoir autre chose que de l'or; mais quand on les brisa, ou qu'on les fit dissoudre, on reconnut qu'ils étaient en platine, couverts d'une légère couche d'or.

4° On *cémente* de l'or réduit en feuilles minces, avec du suroxide manganique, à la chaleur de l'or fondant, puis on fond la masse avec trois fois son volume de verre pilé.

Usages de l'or. Les usages économiques de l'or sont généralement connus. En outre, il est employé, en raison de son prix élevé et de sa belle couleur, à divers objets de luxe. Dans ces derniers temps on a essayé de substituer quelques préparations d'or dans le traitement des maladies vénériennes à celles du mercure, qui produit de mauvais effets quand on en fait un long usage; de sorte qu'on cherche depuis long-temps un moyen pour le remplacer. L'expérience générale n'a pas encore prononcé à cet égard. Il est remarquable que l'emploi de l'or coûte moins que celui du mercure, parce qu'on administre le premier en doses très-faibles.

2. *De l'osmium.*

Ce métal a été découvert, en 1803, par Smithson Tennant. On le trouve dans les minerais de platine. Il forme des grains à part, doués de l'éclat métallique, ordinairement blancs, très-durs, tantôt arrondis et inégaux à la surface, tantôt lamelleux et cristallins, qui sont répandus en plus ou moins grande quantité dans les minerais de platine; parmi ceux de l'Oural, il en est qui contiennent des grains d'osmium remarquables par leur volume, leur éclat et leur texture lemelleuse. Ces grains sont un alliage d'osmium et d'iridium, un osmiure d'iridium. Le minerai de platine lui-même renferme aussi une petite quantité d'osmiure d'iridium, qu'on dirait y avoir été introduit par fusion, et qui, après la dissolution du minerai, reste sous forme de paillettes brillantes, très-déliées.

Pour extraire l'osmium de ces grains, on les réduit en poudre fine, ce qui est très-difficile, parce qu'ils unissent à une grande dureté la ténacité d'un métal. Il faut d'abord les briser avec un marteau d'acier sur une forte plaque de même métal, dans laquelle ils s'enfon-

cent quelquefois ; ensuite on les réduit à l'état de poudre très-fine, ce qui s'exécute avec assez de facilité, comparativement à la résistance qu'ils offrent d'abord. Mais ils se chargent, par la trituration, d'une grande quantité de fer, qu'on enlève en faisant digérer la poudre pendant quelques heures dans l'acide hydrochlorique. On la sèche ensuite, on la mêle avec une quantité tout au plus égale de nitrate potassique, et on introduit le mélange dans une petite cornue de porcelaine; on lute à cette dernière un récipient tubulé, d'où part un tube propre à conduire les gaz (voyez la fig. 4, pl. IV, tom. 1). On chauffe la cornue, d'abord très-doucement; puis on en élève peu à peu la température, jusqu'à ce qu'étant au rouge blanc, il ne se dégage plus de gaz. Le gaz qui se développe est reçu dans de l'ammoniaque caustique. Dans cette opération, les métaux décomposent le nitre, s'oxident aux dépens de l'acide nitrique, et se combinent ensuite avec la potasse. Le gaz oxide nitrique, mis en liberté, entraîne une portion d'un oxide d'osmium volatil ou acide osmique, qui est absorbé par l'ammoniaque et lui donne une couleur jaunâtre. Une autre partie de cet oxide volatil se dépose dans le récipient sous forme d'une masse cristalline.

Dans cette opération, il peut arriver que la masse passe de la cornue dans le récipient. C'est ce qui a lieu, soit quand on emploie trop de nitre, de sorte que celui-ci présente, à l'état fondu, une surface horizontale qui ne tarde pas à se couvrir d'écume, par le dégagement du gaz, et à monter dans le col de la cornue, soit quand il s'est introduit d'autres corps combustibles dans le mélange, dont la présence produit une déflagration qui chasse la masse avec violence dans le récipient. Mais il est facile de prévenir ces deux causes d'accident.

Tout dégagement de gaz ayant cessé, on laisse refroidir l'appareil, et on enlève le flacon contenant l'ammoniaque. On retire le récipient, et on en détache l'oxide volatil en y versant de la liqueur ammonique. La masse qui reste dans la cornue, est dissoute dans l'eau; la

dissolution est d'un brun foncé et contient une combinaison de potasse avec les deux oxides métalliques. Il ne faut pas la filtrer, parce que le papier la décompose en grande partie. On la verse dans une cornue, et on y ajoute, soit de l'acide nitrique en excès, soit de l'acide hydrochlorique; on lute un récipient à la cornue, et on distille la majeure partie de la liqueur à une très-douce chaleur. L'oxide d'osmium passe avec l'eau, et on obtient un liquide incolore, doué d'une odeur forte et désagréable : c'est une dissolution aqueuse de l'oxide volatil.

En parlant de l'iridium, nous reviendrons à la masse qui reste dans la cornue.

On a deux méthodes pour extraire l'osmium de l'oxide volatil qui a distillé, c'est-à-dire de l'acide osmique.

1° On sature l'acide osmique avec de l'ammoniaque dont on met un excès, on introduit le mélange dans un flacon mal bouché, on le place dans un endroit où il puisse être chauffé de + 40 à + 60 degrés, et on l'y laisse pendant quelques heures. La liqueur, auparavant d'un jaune clair, prend peu à peu une teinte plus foncée, et finit par devenir d'un brun noirâtre et opaque. On la retire alors du flacon, on évapore l'excès d'ammoniaque, on reçoit sur un filtre l'oxide brun foncé qui s'est précipité, et on le lave bien. Pendant cette opération, l'acide osmique et l'ammoniaque se décomposent réciproquement; du gaz nitrogène se dégage avec une légère effervescence, il se forme une dissolution d'oxide susosmieux dans l'ammoniaque, et par l'évaporation la majeure partie de l'oxide se précipite. Une portion reste dans la dissolution, quand celle-ci contient de l'acide nitrique ou de l'acide hydrochlorique; dans ce cas, la liqueur filtrée est brune ou jaune. Pour en retirer l'oxide, on y ajoute de la potasse ou de la soude caustique, et on l'évapore de nouveau jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée. L'oxide ainsi obtenu contient de l'ammoniaque : on le dissout à chaud

dans l'acide hydrochlorique concentré, on ajoute un peu de sel ammoniac à la dissolution, on l'évapore à siccité, on introduit le résidu salin, dans une cornue, et on le chauffe lentement jusqu'au rouge, température à laquelle on maintient la masse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide hydrochlorique. L'ammoniaque du sel ammoniac décompose le chlorure susosmieux : de l'acide hydrochlorique et du gaz nitrogène se dégagent, du sel ammoniac se sublime, et l'osmium reste sous forme d'une masse cohérente, boursoufflée, poreuse, douée de l'éclat métallique et d'une couleur grise tirant sur le bleu.

2° On dissout l'acide osmique dans l'eau, on mêle la dissolution avec de l'acide hydrochlorique et on ajoute du mercure au mélange, qu'on met ensuite digérer dans un flacon bien bouché, à une température de + 40 degrés. Le mercure réduit l'osmium, et il se forme du chlorure mercureux, ainsi qu'un amalgame pulvérulent d'osmium et de mercure, dont une très-petite quantité se dissout dans le mercure excédant. La liqueur prend peu à peu une légère teinte brunâtre, provenant de la présence d'un chlorure d'osmium, qui n'est complètement décomposé qu'en prolongeant, pendant plusieurs jours, la digestion avec le mercure (1). On retire de la liqueur le mercure, ainsi que la masse qui s'est précipitée, on lave le mélange et on le sèche; puis on l'introduit dans une cornue, et on le chauffe, jusqu'à ce que tout le mercure et tout le chlorure mercureux soient sublimés : l'osmium reste sous forme d'une poudre noire, n'ayant nullement l'aspect métallique.

Il est assez difficile d'obtenir de l'osmium doué d'un grand éclat métallique, et de quelque cohérence. Ce-

---

(1) La meilleure manière d'extraire l'osmium de cette liqueur colorée, consiste à y verser de l'ammoniaque, à évaporer le mélange jusqu'à siccité, et à chauffer le sel ammonique dans une cornue, comme il a été dit plus haut.

pendant on peut, par le moyen suivant, réunir de petites quantités de ce métal en un seul morceau. On soumet l'oxide volatil à une douce chaleur, on y fait arriver un courant de gaz hydrogène, et on fait passer le mélange gazéiforme par un tube de verre dont on fait rougir une partie. Il se forme de l'eau, et l'osmium se dépose peu à peu, à l'état de masse cohérente, sur l'endroit rouge et autour de cet endroit. Sa couleur est blanchâtre comme celle du platine, mais moins brillante, et tirant un peu sur le bleu gris. Quand il est réduit en feuilles minces, on peut le ployer un peu, avant qu'il rompe, mais ensuite il reprend parfaitement sa forme primitive. Il est très-facile à pulvériser. Sa pesanteur spécifique est d'environ 20. Au feu ordinaire, il n'est, ni fusible, ni volatil, pourvu qu'il soit à l'abri du contact de l'air.

L'osmium, tel qu'on l'obtient par la réduction avec le mercure, est très-combustible. Allumé sur un point, il continue à rougir, forme de l'oxide volatil ou acide osmique, et brûle sans résidu. Quand il est dans un état où il présente plus de cohésion, tel qu'on l'obtient par une forte calcination, il cesse de brûler dès qu'on le retire du feu. Si l'on met un peu d'osmium sur le bord d'une feuille de platine, et qu'on chauffe cet endroit au bord extérieur de la flamme d'une lampe à esprit de vin, la flamme devient éclatante au-dessus de la feuille, comme celle du gaz oléfiant. Ce phénomène tient à ce que le gaz acide osmique qui se mêle avec la flamme, est réduit par elle; de sorte qu'il se précipite simultanément du charbon et de l'osmium, qui rougissent dans la flamme (1). Il en résulte un moyen fort commode pour découvrir la présence de l'osmium dans les métaux qui accompagnent le platine.

L'osmium, qui n'a pas été fortement chauffé, se dissout à l'aide de la chaleur dans l'acide nitrique : il se

(1) Le chlore, le brôme et l'iode produisent le même phénomène et par une cause semblable.

forme de l'oxide volatil, qui distille avec l'eau de l'acide. L'eau régale produit aussi de l'oxide volatil. Après avoir subi l'action de la chaleur rouge, l'osmium n'est plus soluble par la voie humide. Sous ce rapport, il ressemble assez au silicium et au titane. Chauffé dans le gaz chlore, il forme avec ce corps un composé solide et volatil, qui est vert, quand la proportion de chlore est faible, et rouge, lorsque ce dernier y est en plus grande proportion; je décrirai ces chlorures en parlant des sels d'osmium.

Oxides d'osmium. L'osmium se combine avec l'oxigène en un plus grand nombre de proportions qu'aucun autre métal. On lui connaît cinq degrés d'oxidation, dont quatre sont parfaitement démontrés; le cinquième, intermédiaire entre le troisième et le dernier, existe, suivant toutes probabilités. Parmi ces oxides, il n'y a que le plus élevé de tous, c'est-à-dire l'oxide volatil ou acide osmique, qui puisse être préparé directement. On obtient les autres en décomposant des chlorures correspondans par un alcali.

1° *Oxide osmieux.* On l'obtient en versant de la potasse caustique dans une dissolution de chlorure double osmieux et potassique, dont je décrirai la préparation en parlant des sels d'osmium. La liqueur ne se trouble pas de suite; mais, au bout de quelques heures, il s'en est déposé une poudre d'un vert foncé presque noir, qui est l'*hydrate osmieux.* La potasse, mise en excès, retient une portion d'hydrate dans la liqueur, dont la teinte est d'un vert jaunâtre sale. Le précipité d'hydrate osmieux contient de la potasse, qui est combinée avec lui, et qu'on ne peut pas lui enlever par le lavage avec de l'eau. Chauffé au rouge, cet hydrate donne de l'eau, mais ne laisse dégager, ni de l'oxigène, ni de l'oxide volatil; au contact de l'air, il s'oxide et se volatilise. Chauffé avec des corps combustibles, il détone, et l'osmium se trouve réduit. Le gaz hydrogène le réduit sans le secours de la chaleur; il se forme de l'eau et il se dégage de la chaleur. L'hydrate osmieux se dis-

sout avec lenteur, mais complètement, dans les acides, et donne des dissolutions d'un vert foncé.

L'oxide osmieux est formé de 92,56 parties d'osmium et 7,44 d'oxigène.

2° *Oxide susosmieux.* On l'obtient en sursaturant d'ammoniaque l'acide osmique, et exposant la liqueur, qui est d'un jaune doré, à une température de + 40 à + 60 degrés : il se dégage du gaz nitrogène, la liqueur devient d'un brun noirâtre, et dépose de l'oxide susosmieux. Mais la plus grande partie de celui-ci reste en dissolution dans l'ammoniaque, et ne se précipite que pendant l'évaporation. L'oxide obtenu est noir; et, après la dessiccation, d'un brun noirâtre. C'est une combinaison d'oxide susosmieux, d'ammoniaque et d'eau. Si on le chauffe, il fuse avec dégagement de lumière : du gaz nitrogène et de l'eau sont mis en liberté, et le métal est réduit; mais il y en a beaucoup d'entraîné par le gaz. En le faisant bouillir avec de la potasse caustique, on peut même l'obtenir fulminant. Il se dissout peu à peu dans les acides; les dissolutions sont d'un brun jaunâtre, et deviennent d'un brun tout-à-fait noirâtre, pour peu qu'elles se chargent de sel. Il se dissout aussi dans les carbonates alcalins fixes, mais, par ce moyen, on ne peut le débarrasser de l'ammoniaque. Lorsqu'on évapore la dissolution et qu'on la sature par un acide, l'oxide peut être précipité par la potasse caustique, mais il retient encore de l'ammoniaque. La dissolution de cet oxide dans un acide n'est précipitée, ni par le zinc, ni par le fer. Il est composé de 89,24 parties de métal et 10,76 parties d'oxigène; l'osmium y est combiné avec une fois et demie autant d'oxigène que dans l'oxide précédent.

3° *Oxide osmique.* On se procure du chlorure double osmique et potassique, en mêlant de l'osmium en poudre avec du chlorure potassique, et chauffant le mélange dans un courant de gaz chlore. Le sel obtenu est dissous dans l'eau, et mêlé avec du carbonate potassique ou sodique. La liqueur ne se trouble pas de suite, mais peu

à peu elle laisse déposer de l'oxide osmique. Si on la chauffe, l'oxide se précipite sur-le-champ. Un excès de carbonate potassique retient une partie de l'oxide dans la dissolution, qui est alors d'une couleur brune très-foncée; en la faisant bouillir, presque tout l'oxide se précipite. Le précipité paraît d'abord brun; mais, rassemblé, il est noir. Il contient de l'alcali en combinaison, que l'on peut enlever par l'acide hydrochlorique étendu, sans que l'oxide se dissolve en même temps. On obtient cet oxide par la voie sèche, en pulvérisant le chlorure double, le mêlant exactement avec du carbonate sodique, et chauffant le mélange dans une cornue. Il se sublime un peu d'acide osmique, formé aux dépens de l'air renfermé dans l'appareil, mais la majeure partie de l'oxide reste sans subir de changement; on enlève les sels par l'eau, et l'alcali au moyen de l'acide hydrochlorique. L'oxide bien lavé se présente sous forme d'une poudre noire, et peut être chauffé au rouge, à l'abri de l'air, sans subir d'altération; mais, au contact de l'air, il passe à un plus haut degré d'oxidation et se volatilise. Il est réduit par le gaz hydrogène, sans le secours de la chaleur extérieure. Chauffé avec des corps combustibles, il détone. Il n'est pas soluble dans les acides; cependant il constitue une oxibase susceptible de s'unir aux acides, au moment de sa formation. L'osmium s'y trouve combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans l'oxide osmieux; par conséquent l'oxide osmique est composé, sur 100 parties, de 86,15 d'osmium et de 13,85 d'oxigène.

4° *Acide osmique* ou *oxide d'osmium volatil.* On le prépare en brûlant l'osmium, ou en l'oxidant au moyen de l'acide nitrique. Le meilleur moyen de l'obtenir pur et sous forme solide, consiste à souffler deux boules, l'une près de l'autre, sur un tube de baromètre, à mettre de l'osmium, métallique dans une, et à faire passer lentement du gaz oxigène à travers le tube, pendant qu'on chauffe l'osmium à la flamme d'une lampe à esprit de vin. L'osmium passe à l'état d'oxide volatil, qui se dépose dans la seconde boule, qu'on a soin de re-

froidir. On dirige l'excès de gaz oxigène à travers un petit tube, contenant un peu d'hydrate potassique humide; ou on le reçoit dans de l'ammoniaque caustique, pour absorber le gaz acide osmique, entraîné par le gaz oxigène. On obtient aussi de l'acide osmique sous forme solide, en faisant fondre l'osmium ou l'osmiure d'iridium avec du nitre; mais dans ce cas la potasse du nitre en retient la plus grande partie en combinaison. L'osmiure d'iridium, qu'on fait rougir dans le gaz oxigène, ne donne que des traces d'acide osmique.

Dans cet état, l'acide osmique est incolore et translucide. Il se condense en longs cristaux prismatiques et réguliers, dont la forme n'a pas été déterminée. Il a une odeur extrêmement âcre et pénétrante, rappelant celle du chlorure de soufre; il attaque la poitrine et excite à tousser. La vapeur d'acide osmique produit, même quand elle est très-étendue, une sensation brûlante sur le blanc de l'œil. Sa saveur est âcre, brûlante, nullement acide. A la température de la main, il est mou comme de la cire; à une température un peu plus élevée, mais bien au-dessous de + 100 degrés, il fond et se réduit en un liquide clair comme de l'eau, qui prend, en se solidifiant, une forme cristalline. Si alors on augmente tant soit peu la chaleur, il entre en ébullition et se sublime en longues aiguilles transparentes. L'eau le dissout avec lenteur, mais en quantité considérable. On peut le faire fondre dans l'eau sans qu'il en soit dissous beaucoup plus promptement. La dissolution a l'odeur et la saveur de l'acide osmique, mais ne rougit pas la teinture de tournesol. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther; les dissolutions sont incolores, se décomposent au bout de quelques heures, et laissent déposer de l'osmium réduit. Quand on étend d'eau la dissolution alcoolique, ou qu'on verse de l'éther dans la dissolution aqueuse, l'acide osmique n'est pas réduit. Beaucoup de substances organiques, surtout la graisse et les matières extractives, réduisent assez rapidement l'acide osmique dissous dans ces liquides. Au contraire, il n'est pas réduit, sans le

secours de la chaleur, par le gaz hydrogène, comme le sont les degrés inférieurs d'oxidation. J'ai dit précédemment, comment on doit s'y prendre pour extraire l'osmium de l'acide osmique au moyen du gaz hydrogène. Sur les charbons ardens, il se réduit avec détonation. Le mercure et tous les métaux qui surpassent celui-ci en affinités, réduisent, par la voie humide, l'acide osmique. Quand on le mêle avec un autre acide, les métaux en précipitent de l'osmium pur; mais d'une dissolution d'acide osmique seul, ils précipitent un mélange d'osmium et d'osmiate du métal employé pour opérer la précipitation.

L'acide osmique ne s'unit pas aux acides. Il forme, au contraire, avec les bases, des sels particuliers, les *osmiates*. Cependant son affinité pour les bases est généralement très-faible; par la voie humide, il ne déplace pas l'acide carbonique des carbonates, et la chaleur le chasse de ses combinaisons avec la plupart des bases. Il n'y a que les alcalis fixes qui retiennent, à la chaleur rouge, une quantité considérable d'acide osmique; mais déjà l'eau met une partie de ce dernier en liberté, de sorte qu'on peut l'obtenir par la distillation. Les osmiates sont jaunes, et, sous forme solide, d'un jaune orangé. Si l'on fait absorber l'acide osmique gazeux par l'hydrate potassique, on obtient une masse saline d'un roux foncé, qui se dissout dans l'eau et la colore en jaune d'or. Quand on dissout l'acide osmique solide dans l'ammoniaque caustique, il paraît se fondre, et l'on voit s'en écouler des gouttes jaunes, qui se prennent en une masse saline de couleur orange. Le sel répand à l'air une forte odeur d'acide osmique et se dissout dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune d'or; j'ai parlé plus haut de sa décomposition à + 40 à 60 degrés. Si l'on ajoute de la potasse caustique à une dissolution d'acide osmique, la liqueur devient jaune et perd son odeur; que l'on y verse alors un acide, la couleur disparaît et l'odeur revient.

L'acide osmique est composé de 75,672 parties d'os-

mium et 24,328 d'oxigène; le métal y est combiné avec quatre fois autant d'oxigène que dans l'oxide osmieux. Sa capacité de saturation n'est pas connue.

Dans les degrés d'oxidation de l'osmium, qui viennent d'être décrits, les multiples d'oxigène sont :: 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2 et 4. Le multiple 3, qui manque, existe probablement aussi. En effet, l'osmium possède un chlorure correspondant à ce degré, chlorure qui n'a été obtenu, jusqu'à ce jour, qu'à l'état de sel double en combinaison avec le chlorure ammonique, d'où l'on n'a pas pu extraire l'oxide, parce qu'en y ajoutant un alcali, l'ammoniaque, qui est mise en liberté, réduit sur-le-champ cet oxide à l'état d'oxide susosmieux.

Oxide bleu d'osmium. L'osmium a un oxide bleu, qui n'est certainement pas un degré particulier d'oxidation, mais paraît résulter, comme les oxides bleus du molybdène et du tungstène, d'une combinaison de deux degrés d'oxidation. Déjà Tennant, qui ne connaissait de l'osmium que l'acide osmique, avait trouvé qu'en ajoutant à cet acide de l'infusion de noix de galle, la liqueur prend, au bout de quelque temps, une teinte bleue foncée. On obtient l'oxide bleu en plus grande quantité et d'une manière bien plus sûre, en mêlant une dissolution aqueuse d'acide osmique avec de l'acide sulfureux. Au bout de quelques instans, la couleur devient d'abord jaune, puis brune, et enfin d'un bleu foncé aussi pur que celui d'une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique. A cette époque, l'acide osmique est totalement décomposé, et on peut évaporer la dissolution sans éprouver de perte. L'acide sulfureux excédant se dégage d'abord, puis le composé bleu se dessèche et forme une masse fendillée, mais encore molle, sans traces de cristallisation. Après la dessiccation complète, l'eau enlève au résidu beaucoup d'acide sulfurique, coloré par un peu d'oxide bleu; mais la majeure partie de celui-ci reste sans se dissoudre et peut être lavée. Il présente toutefois cela de particulier, que si, après l'avoir lavé, on le laisse, à l'état humide, pen-

dant quelque temps à l'air, l'eau en extrait de nouveau un peu du composé bleu. La masse humide consiste en écailles élastiques qui, par la dessiccation, se contractent beaucoup, acquièrent du brillant, et prennent la couleur cuivrée de l'indigo sublimé. Avant d'avoir été séchée, la combinaison bleue peut être mêlée, tant avec les carbonates, qu'avec les hydrates alcalins, sans qu'il y ait précipitation; mais, après avoir subi l'action des alcalis, elle est précipitée en majeure partie par l'acide hydrochlorique. La portion qui reste dissoute dans l'acide, a la couleur brune du chlorure susosmieux. Si l'on soumet à la distillation la combinaison bleue, lavée et desséchée, elle donne d'abord de l'eau, puis un peu d'acide osmique, et enfin un sublimé bleu abondant; il reste dans la cornue de l'osmium, doué du brillant métallique, et conservant la forme des morceaux qu'on a introduits dans la cornue. Le sublimé bleu contient beaucoup d'acide sulfurique. Il se produit toujours un sublimé semblable, quand on chauffe de l'osmium contenant du soufre dans le gaz oxigène. Quand on chauffe dans le gaz hydrogène l'oxide bleu sec, préparé à l'aide de l'acide sulfureux, il donne de l'eau, de l'acide sulfurique aqueux, du gaz sulfide hydrique et de l'osmium contenant du soufre. L'osmium peut être précipité de la dissolution acide bleue, au moyen du zinc ou du fer; mais le précipité renferme du soufre, et une partie de l'osmium reste opiniâtrément dans la dissolution.

Sulfures d'osmium. Le soufre a beaucoup d'affinité pour l'osmium. Lorsqu'on distille un mélange de soufre et d'osmium, le soufre se volatilise; mais sur la fin l'osmium prend feu dans le soufre gazeux, brûle avec vivacité et se convertit en sulfure. En faisant rougir celui-ci dans un courant de gaz hydrogène, le gaz prend l'odeur du sulfide hydrique; mais il est difficile de séparer de l'osmium les dernières portions de soufre, et il faut plusieurs heures pour cela. L'osmium paraît avoir autant de degrés de sulfuration que d'oxidation. Tous

ses chlorures correspondans aux quatre premiers degrés d'oxidation, sont décomposés par le gaz sulfide hydrique, et donnent des sulfures qui se ressemblent assez entre eux. Leur couleur est d'un brun jaunâtre foncé, et ils sont un peu solubles dans l'eau, qu'ils colorent en jaune foncé. Par conséquent, l'osmium ne peut pas être totalement précipité de ses chlorures par le gaz sulfide hydrique. Quand on a précipité un chlorure par le gaz sulfide hydrique, et que le sulfure d'osmium s'est déposé, la liqueur éclaircie a quelquefois une belle couleur rouge. Cette teinte appartient au chlorure susosmique, sel que le gaz sulfide hydrique décompose très-difficilement; mais en saturant la liqueur de ce gaz, et l'exposant, dans un flacon bien bouché, pendant vingt-quatre heures à une température de + 50 à + 70 degrés, le chlorure susosmique se décompose aussi, et il se précipite du sulfure susosmique. Les sulfures osmieux, susosmieux, osmique et susosmique paraissent être tous des sulfobases. L'acide nitrique étendu les dissout et les convertit en oxisulfates correspondans; l'acide nitrique concentré les transforme, surtout à l'aide de la chaleur, en acide osmique et en bisulfate osmique.

Quand on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution d'acide osmique, la liqueur devient en peu de temps d'un brun noirâtre, et ne s'éclaircit que quand on y verse un acide. Le sulfide osmique se précipite alors en totalité, et la liqueur devient parfaitement incolore. Le sulfide osmique est noir à l'état sec. Exposé, dans des vases distillatoires, à une forte chaleur, il abandonne d'abord du soufre; puis, à une certaine température, il se produit une vive déflagration, accompagnée d'une légère décrépitation, et le sulfide prend une teinte grise et de l'éclat métallique. Si ce phénomène a lieu dans le vide, l'état du baromètre ne change pas, ce qui prouve qu'il ne se dégage point de gaz. Le sulfure d'osmium doué de l'éclat métallique, qu'on obtient de cette manière, n'a

pas perdu tout-à-fait la moitié du soufre qu'il contenait à l'état de sulfide; il en retient encore 28,78 pour cent, et paraît être une combinaison du sulfide osmique avec le sulfure osmieux (ou du sulfure susosmique avec le sulfure osmique), dans une proportion telle, que les deux degrés de sulfuration contiennent la même quantité d'osmium. Le sulfide osmique se dissout à froid dans l'acide nitrique étendu, en donnant naissance à du bisulfate osmique; si l'on en sépare l'acide nitrique par la distillation, il se forme en même temps un peu d'acide osmique, et le sulfate reste dans la cornue. Le sulfide osmique n'est dissous, ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates ou sulfhydrates alcalins. On n'a point encore examiné jusqu'à quel point il se combine, par la voie sèche, avec les sulfobases, de manière à former des sulfosmiates. Il est composé de 60,727 parties d'osmium et 39,278 de soufre.

Phosphure d'osmium. Quand on chauffe l'osmium, dans le phosphore gazéiforme, jusqu'au rouge naissant, les deux corps s'unissent avec dégagement de lumière. La combinaison, fortement calcinée, est blanche et douée de l'éclat métallique. Si la masse qui résulte de la réunion des deux corps, n'a pas été chauffée jusqu'au rouge, elle est d'une couleur noire; mais elle devient grise et acquiert l'aspect métallique par le frottement. Quelquefois elle prend feu spontanément, quand on l'expose à l'air, et brûle sans flamme et sans odeur d'acide osmique, en laissant du phosphate osmieux. Si l'on traite ce sel à froid par l'acide nitrique, ce dernier dissout une partie du sel osmieux, et la liqueur se colore en vert; à chaud, il se forme de l'acide osmique.

Alliages d'osmium. Ils sont très-peu connus. On sait que l'osmium s'allie, par la fusion, à d'autres métaux, et que ceux-ci ne perdent pas leur ductilité, quand la quantité d'osmium n'est pas grande. Ces alliages se dissolvent, soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale : l'osmium passe à l'état d'acide et distille. Parmi les métaux qui ont été décrits jusqu'ici, l'or est le seul

dont l'alliage avec l'osmium soit connu; cet alliage est très-ductile.

3. *De l'iridium.*

Ce métal a été découvert, par Tennant, en même temps que l'osmium. On le trouve combiné avec ce dernier, mais il fait partie aussi des grains du minerai de platine. La mine de platine de Nischne-Tagilsk, dans l'Oural, qui en contient plus que toute autre, donne trois à cinq pour cent de son poids d'iridium.

On le retire de l'osmiure d'iridium, après avoir séparé l'acide osmique par voie de distillation, comme je l'ai dit plus haut; mais le procédé d'extraction varie suivant les circonstances.

1° Dans les petits grains ronds, d'une pesanteur spécifique de 15,78, qui restent après la dissolution de divers minerais de platine, l'osmiure d'iridium est mêlé de fer chromé et de fer titané, qu'il a été impossible d'enlever complètement. Ce qu'il y a de mieux à faire en pareil cas, est de traiter par l'acide hydrochlorique en excès, la masse calcinée avec du nitre, et de chasser l'acide osmique par la distillation. La dissolution ayant été concentrée par cette opération, on la mêle avec assez d'eau pour qu'elle puisse être versée sur un filtre; quand elle s'est égouttée, on lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool à 60 pour cent, aussi long-temps que la liqueur qui passe est verdâtre; elle contient principalement du fer, du chrôme et du titane, dissous avec une petite quantité d'iridium. On peut séparer celui-ci, après l'évaporation de l'alcool, en étendant d'eau cette liqueur, la soumettant à une ébullition prolongée, par laquelle l'acide titanique est précipité, et la faisant digérer avec du zinc pur, qui précipite l'iridium.

La masse, lavée avec de l'alcool, est reprise par l'eau bouillante, qui dissout du chlorure iridique et potassique. On évapore la dissolution à siccité, on mêle bien le sel avec le double de son poids de carbonate potassique, et on fait chauffer le mélange, dans un creuset d'argent,

jusqu'à ce qu'il commence à fondre. (Il ne faut pas se servir d'un creuset de platine, parce qu'il peut arriver, qu'avant la décomposition du sel par l'alcali, le platine en convertisse une partie en chlorure irideux et platineux; cependant on préviendrait cette réaction, en couvrant d'alcali sec la surface intérieure du creuset.) Dans cette opération, on obtient du chlorure potassique et de l'oxide susirideux, qu'on lave avec de l'eau. Quand l'oxide commence à traverser le filtre, ainsi que cela arrive ordinairement, on ajoute un peu de chlorure ammonique à l'eau de lavage. L'oxide d'iridium, ainsi obtenu, est rarement pur. Il contient du platine, de l'oxide rhodique, peut-être de l'oxide palladique, et presque toujours de l'oxide osmique. On le traite par l'eau régale, qui dissout le platine; puis on le mêle avec quatre fois son poids de bisulfate potassique anhydre, et l'on tient le mélange en fusion, pendant une heure, dans un creuset bien couvert. Le rhodium et le palladium sont dissous par le bisulfate, et lui communiquent une teinte d'un brun foncé, qui devient jaune par le refroidissement. Il faut recommencer cette opération avec de nouvelles quantités de sel, jusqu'à ce que celui-ci cesse de se colorer. Enfin, on lave l'oxide d'iridium avec de l'eau bouillante, et on le réduit, soit seul, à l'aide d'une forte chaleur, soit par le gaz hydrogène, à une température moins élevée.

2° Lorsqu'on opère sur l'osmiure d'iridium plus pur, dont la pesanteur spécifique est de 18,644, et qui se présente, la plupart du temps, sous la forme de grandes paillettes cristallines très-brillantes, on n'a plus à craindre la présence des corps étrangers dont il vient d'être parlé. Après avoir calciné l'osmiure avec du nitre, on ajoute, à la masse, de l'acide nitrique en excès, et on distille l'acide osmique au bain-marie. L'acide nitrique dissout très-peu d'iridium, mais s'empare de la potasse. On dissout le nitrate potassique et le nitrate d'iridium dans l'eau, qui prend une couleur purpurine, belle, mais peu intense, et qui contient presque toujours du nitrate iri

deux en dissolution. En chassant l'excès d'acide par l'évaporation, la liqueur se colore fortement et devient d'un vert foncé; on peut en précipiter l'oxide d'iridium, en la chauffant doucement avec du carbonate alcalin.

L'oxide d'iridium, extrait par l'acide nitrique, est lavé avec soin, et traité par l'acide hydrochlorique concentré. Il se dégage du chlore, et la liqueur prend d'abord une teinte verdâtre. Après la digestion, à la chaleur de l'ébullition, elle brunit peu à peu, en dégageant toujours du chlore : ce chlore provient de l'acide nitrique, retenu par l'oxide d'iridium. On filtre la dissolution, on lave bien le résidu, et on verse du chlorure ammonique dans la liqueur filtrée. Au bout de quelque temps, il se dépose du chlorure double iridique et ammonique noir; la liqueur, qui est devenue d'un vert foncé, contient alors du chlorure double irideux et ammonique; on l'évapore à siccité. Les deux chlorures donnent, quand on les expose à une température élevée, du sel ammoniac, de l'acide hydrochlorique, du gaz nitrogène, et laissent de l'iridium métallique.

Le résidu, qui n'a point été dissous par l'acide hydrochlorique, contient, et de l'osmiure d'iridium non décomposé, et de l'oxide d'iridium à l'état insoluble et assez souvent combiné avec de la silice provenant de la cornue, qu'on peut cependant enlever, en majeure partie, par l'ébullition avec du carbonate potassique. Il faut ensuite le calciner de nouveau avec du nitre, et poursuivre l'opération encore une fois. Ordinairement, il a besoin d'être pulvérisé avec plus de soin.

L'iridium obtenu par ces méthodes, est rarement exempt d'osmium, qu'il retient avec beaucoup d'opiniâtreté. La meilleure manière de découvrir la présence de ce métal, consiste à placer un peu d'iridium métallique sur le bord d'une feuille de platine, que l'on chauffe à la limite extrême de la flamme d'une lampe à esprit de vin; la flamme devient alors éclatante pour un instant, ainsi que je l'ai déja dit en parlant de l'osmium. Si l'on avance ensuite la feuille jusqu'au milieu

de la flamme, le métal y est réduit, et donne de nouveau une flamme brillante quand on le chauffe au bord de celle-ci. Ce phénomène peut être renouvelé un grand nombre de fois. Pour avoir de l'iridium parfaitement exempt d'osmium, il faut le chauffer dans un courant de gaz chlore. Il se combine alors avec le chlore et reste à l'état de chlorure irideux, tandis que le chlorure osmique s'échappe avec le chlore en excès. On peut ensuite décomposer le chlorure irideux, soit au moyen du gaz hydrogène à une très-douce chaleur, soit en l'exposant seul à une température très-élevée, absolument comme on fait pour l'oxide.

Par les méthodes qui viennent d'être indiquées, on obtient l'iridium sous forme d'une poudre métallique grise, parfaitement semblable au platine, qui reste après la calcination du chlorure platinique et ammonique. C'est un des corps les plus réfractaires que l'on connaisse. A la température où le platine est liquide, il ne donne pas le moindre indice de fusion; seulement il se contracte un peu, devient d'un blanc d'argent et plus brillant. Chauffé sur de l'argile réfractaire, à la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxigène, il s'enfonce dans l'argile fondue, sans être affecté par la fusion de celle-ci, ni par la température élevée. Children exposa de l'iridium à la décharge de sa colossale batterie électrique, et parvint ainsi à le fondre en un globule blanc, très-brillant, encore un peu poreux. Il trouva que la pesanteur spécifique de ce globule était de 18,68. J'ai reconnu que la densité de l'iridium pulvérulent, extrait de l'oxide par une forte calcination, était de 15,683. Quoique l'iridium ne puisse être, ni fondu, ni brasé, il est cependant assez facile de l'avoir en morceaux cohérents: à cet effet, on prend de l'oxide susirideux, tel qu'on l'obtient, en calcinant les chlorures doubles avec du carbonate potassique, on le lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide hydrochlorique, et on le comprime fortement dans du papier gris, pendant qu'il est encore humide. On fait sécher le grumeau ainsi obtenu, et on

le réduit par une forte calcination. Il conserve sa forme et acquiert beaucoup de cohérence, de sorte qu'on peut en polir la surface; mais il est absolument impossible de l'aplatir, et il se réduit en poudre sous le marteau. L'iridium qui contient du platine, peut être brasé, et jouit de quelque extensibilité. L'iridium fortement calciné, qui est blanc et brillant, ne s'altère pas au feu, et ne se dissout point dans les acides. Celui qui a été réduit à une douce chaleur par le gaz hydrogène, s'oxide lentement quand on le fait rougir, et lorsqu'on le met digérer dans de l'eau régale, il donne une couleur brunâtre à ce dissolvant. Quand il est combiné avec du platine ou avec un autre métal, il se dissout en grande quantité dans l'eau régale, en même temps que cet autre métal. Il existe deux méthodes principales, pour rendre l'iridium soluble. La première consiste à le calciner avec de l'hydrate potassique ou avec du nitre, ou avec un mélange des deux; on obtient alors une combinaison de potasse et d'oxide susirideux, au sortir de laquelle il peut se combiner par la voie humide avec les acides. L'autre méthode consiste à le réduire en poudre fine, à le mêler très-intimement avec un poids égal au sien de chlorure potassique ou sodique, et à faire rougir légèrement le mélange dans un courant de gaz chlore. Le chlore s'unit alors au métal, et il se forme un chlorure double iridique et potassique ou sodique, qui est soluble dans l'eau.

Tennant a dérivé le nom d'iridium, de la propriété qu'a ce métal, de donner des dissolutions ayant toutes les couleurs de l'arc-en-ciel (Iris). En effet, il en existe de roses, de rouges foncées, de jaunes, de vertes, de bleues et de pourpres, de sorte qu'il mérite bien son nom.

Oxides d'iridium. Ce métal a quatre oxides, que l'on obtient en décomposant les chlorures correspondans par un alcali; ils sont proportionnels aux quatre premiers oxides de l'osmium.

1° *Oxide irideux.* On le prépare, en faisant digérer

avec une dissolution un peu concentrée d'hydrate potassique, le chlorure irideux, qui se forme quand on chauffe l'iridium dans le gaz chlore. L'oxide se présente sous forme d'une poudre noire, pesante, et l'alcali est coloré en pourpre, ou quelquefois en bleu pur, par une portion d'oxide irideux qui s'y dissout. L'oxide irideux lavé contient de la potasse, qu'on peut lui enlever à l'aide d'un acide, parce que dans cet état l'oxide est insoluble dans les acides. Mais si l'on précipite une dissolution de chlorure irideux et potassique ou sodique par le carbonate potassique ou sodique, on obtient un précipité gris verdâtre volumineux, qui est de l'*hydrate irideux;* il faut mettre le moins possible d'alcali en excès, parce que l'hydrate s'y dissout, et forme avec lui une dissolution jaune verdâtre. Il est soluble aussi dans les acides; les dissolutions ont une teinte d'un gris verdâtre sale, et constituent une classe particulière d'oxisels. Au feu, cet hydrate perd son eau, mais il n'abandonne pas son oxigène à la chaleur rouge. Après avoir été calciné, l'oxide irideux est insoluble dans les acides. Il est formé de 92,5 parties d'iridium et 7,5 d'oxigène.

2° *Oxide susirideux.* C'est cet oxide, qui se forme de préférence. Il se produit quand l'iridium est oxidé par la calcination, soit seul, soit avec de l'hydrate potassique ou avec du nitre. La meilleure manière de l'obtenir consiste à mêler le chlorure double iridique et potassique avec le double de son poids de carbonate potassique, à introduire le mélange dans un creuset d'argent ou de porcelaine, et à l'exposer à une légère chaleur rouge. Il se forme du chlorure potassique, et l'acide carbonique est mis en liberté, sous forme de gaz, en même temps qu'un quart de l'oxigène de la potasse; les autres trois quarts restent en combinaison avec l'iridium. En dissolvant les sels dans l'eau, l'oxide susirideux reste sous forme d'une poudre très-fine, de couleur noire tirant sur le bleu, qui, ainsi que je l'ai déjà dit, passe facilement à travers le filtre, quand on la lave. Dans cet état, l'oxide contient un peu de potasse, que l'eau seule ne saurait

lui enlever, mais dont on peut le débarrasser par un acide quelconque. Quand il a été bien lavé et séché, il est noir. Il supporte la chaleur rouge-cerise, sans rien perdre de son oxigène; mais, à une température qui excède celle où l'argent fond, il abandonne tout l'oxigène et laisse de l'iridium métallique. Le gaz hydrogène le réduit sans le secours de la chaleur extérieure; cela paraît tenir à ce que l'oxide susirideux possède, de même que le métal, la propriété d'opérer la combinaison de l'hydrogène avec l'oxigène, réaction pendant laquelle il s'échauffe assez pour être réduit par l'hydrogène. Les corps combustibles le réduisent avec une violente détonation. Il est entièrement insoluble dans les acides, et inattaquable même par le bisulfate potassique fondu et rouge. L'iridium métallique, qui n'a pas été fortement calciné, s'oxide aux dépens de l'acide sulfurique du bisulfate, sans s'y dissoudre.

Quand on précipite par la soude, ou par la potasse, soit le chlorure susirideux, soit un des sels doubles qu'il forme avec le potassium ou le sodium, on obtient l'*hydrate susirideux*. C'est un précipité brun, volumineux, contenant de l'alcali en combinaison, qui ne peut pas être enlevé par le lavage. Quand on a employé de l'ammoniaque pour opérer la précipitation, il retient de cet alcali, et jouit alors de la propriété de faire explosion lorsqu'on le chauffe; mais l'explosion se fait presque toujours sans bruit, et la masse se trouve seulement lancée avec violence de tous côtés, ou bien emportée hors de la cornue; ce que l'on peut ensuite rassembler est de l'iridium réduit. L'hydrate susirideux qui contient de l'alcali se dissout dans les acides, et forme des oxisels particuliers, dont la dissolution est quelquefois d'un brun si foncé, qu'elle ressemble assez à un mélange d'eau et de sang veineux.

L'oxide susirideux se combine avec les bases salifiables; mais la combinaison saturée ne peut être produite que par la voie sèche. Si l'on chauffe un mélange d'iridium et de carbonate potassique, au contact de l'air, jusqu'au

rouge blanc, le métal s'oxide, chasse l'acide carbonique, et le sel devient jaune ou d'un jaune brunâtre. L'oxide déja formé peut être calciné légèrement avec du carbonate potassique, sans que les deux corps se combinent. Le meilleur moyen pour obtenir cette combinaison consiste à fondre le métal avec du nitre à la chaleur rouge blanc. Le composé se dissout dans une petite quantité d'eau, tout au plus tiède; mais la dissolution, qui est d'un jaune brun, laisse déposer beaucoup d'oxide quand on l'étend d'eau et qu'on l'abandonne à elle-même, ou lorsqu'on la chauffe jusqu'à l'ébullition. La dissolution alcaline ne doit pas être filtrée; car le papier prend de suite une teinte verdâtre, et ramène l'oxide susirideux dissous à l'état d'oxide irideux, qui ne tarde pas à obstruer complètement les pores du filtre.

L'oxide susirideux est formé de 89,16 parties d'iridium et 10,84 d'oxigène, et le métal y est combiné avec une fois et demie autant d'oxigène que dans l'oxide irideux.

3° *Oxide iridique.* On n'est point encore parvenu à obtenir cet oxide à l'état isolé. Il paraît se dissoudre dans les carbonates alcalins, ainsi que dans les alcalis caustiques. Si l'on fait bouillir une dissolution de chlorure double iridique et potassique avec du carbonate potassique, il se précipite avec effervescence un oxide noir, mais ce n'est que de l'oxide susirideux. Quoiqu'on n'ait pas encore pu isoler l'oxide iridique, il forme cependant des oxisels particuliers, de couleur jaune foncée, qui se dissolvent dans l'eau en lui donnant une teinte jaune ou jaune brunâtre, mais qui ne sont pas précipités par les alcalis. Il se compose de 86,05 d'iridium et 13,95 d'oxigène. Le métal y est combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans l'oxide irideux.

4° *Oxide susiridique.* Quand on calcine l'osmiure d'iridium le plus pur avec du nitre, et qu'au lieu de traiter la masse d'abord par l'acide nitrique, comme il a été prescrit plut haut, on la soumet de suite à l'action réunie de l'acide hydrochlorique et de l'acide nitrique,

on obtient, après avoir chassé l'acide osmique et l'acide nitrique en excès, une masse saline, qui, séparée du résidu non dissous, évaporée à siccité et traitée par un peu d'eau, donne d'abord du chlorure potassique et produit une dissolution presque incolore. La deuxième portion d'eau se colore en rose, et en employant de petites quantités d'eau, les unes après les autres, on peut se procurer d'abord des dissolutions roses, jusqu'à ce qu'enfin l'eau qu'on verse sur la masse, prenne une couleur rouge jaunâtre. Dans cette opération il se forme deux sels doubles d'iridium et de potassium, tous les deux insolubles dans une dissolution saturée de chlorure potassique. Mais l'un de ces sels, celui dont les dissolutions sont roses, se dissout dans une liqueur moins chargée de chlorure potassique, tandis que l'autre est pour ainsi dire insoluble dans une liqueur qui contient de ce même chlorure. Ce dernier sel, qui constitue la plus grande partie de la masse, est le chlorure double iridique et potassique. L'autre qui est en quantité beaucoup moindre, est du chlorure susiridique et potassique. En mêlant la dissolution aqueuse de ce sel avec du carbonate potassique ou sodique, elle se trouble légèrement; mais en la mettant digérer à une douce chaleur, il se précipite un hydrate gélatineux, qui, jeté sur un filtre, est d'un jaune brunâtre ou verdâtre, et ressemble tellement à l'hydrate rhodique, qu'on obtient des sels rhodiques dans les mêmes circonstances, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect. La liqueur alcaline, qui passe, en contient un peu en dissolution, et a pour cette raison une teinte jaunâtre. L'hydrate lavé renferme de l'alcali, dont on ne peut pas le débarrasser par le lavage, et qui est en proportion exactement suffisante, pour former un sel double, quand on dissout l'oxide dans l'acide hydrochlorique. Quand on chauffe l'hydrate sec dans un appareil distillatoire, il se décompose avec une décrépitation presque instantanée, et se trouve lancé hors du vase, l'eau et une partie de l'oxigène venant à se dégager tout d'un coup. Si l'on traite l'hydrate encore hu-

mide par l'acide hydrochlorique, on obtient une dissolution jaune, et c'est seulement lorsque le sel commence à sécher, qu'il prend la couleur rouge, qui lui est propre. On n'a pas encore examiné la manière dont l'oxide susiridique se comporte avec les oxacides. Il est formé de 80,435 parties d'iridium et 19,565 d'oxigène, et le métal y est combiné avec trois fois autant d'oxigène, que dans l'oxide irideux.

Oxide bleu d'iridium. Les chimistes qui examinèrent les premiers l'iridium, annoncèrent qu'il possédait un oxide bleu, constituant un degré particulier d'oxidation. Mais il paraît, que ce n'est qu'une combinaison entre l'oxide irideux et l'oxide susirideux, car on l'obtient par une desoxidation partielle des dissolutions, qui renferment l'oxide susirideux, et l'hydrate potassique, avec lequel on fait bouillir le chlorure irideux, se colore quelquefois en beau bleu, d'autres fois en beau pourpre. Ces teintes paraissent provenir de la combinaison des deux oxides nommés, en deux proportions différentes. On obtient les mêmes couleurs en combinant ensemble les chlorures irideux et susirideux; mais il n'est pas facile d'indiquer les circonstances qui déterminent la formation de ces composés, car on ne peut pas les produire à volonté. On peut toujours se procurer la combinaison bleue, en versant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un chlorure iridique double, et faisant digérer le mélange à une douce chaleur, jusqu'à ce que la majeure partie de l'ammoniaque soit volatilisée. L'oxide bleu se trouve alors précipité presque entièrement, et on peut le recueillir sur un filtre. Si l'on évapore la dissolution, au lieu de la filtrer à temps, la couleur bleue disparaît, et l'on obtient un soussel double de chlorure irideux avec l'ammoniaque. L'oxide bleu se dissout dans les acides, particulièrement dans l'acide hydrochlorique ; les dissolutions sont d'une belle teinte bleue foncée. Il contient toujours de l'alcali ; celui qui a été précipité par l'ammoniaque décrépite fortement, quand on le chauffe, et se réduit parfois avec explosion. Le chlorure susirideux

et potassique produit quelquefois, en se séchant, du chlorure iridique et potassique, mêlé avec un sel bleu foncé ou bleu vert, que l'on peut séparer par l'eau, du chlorure double iridique, car ce dernier est moins soluble. L'oxide bleu peut être précipité de cette dissolution par la potasse caustique. Les proportions entre l'oxide irideux et l'oxide susirideux, qui font naître la combinaison pourpre et la combinaison bleue, ne sont point connues; mais il est probable que ce sont les mêmes que dans les combinaisons bleues du molybdène et du tungstène.

Les anciens chimistes, dans leurs données sur l'iridium, font mention de combinaisons incolores, qui se forment, selon eux, quand on mêle une dissolution colorée d'iridium avec du sulfate ferreux, de l'acide sulfureux ou de l'ammoniaque. Ces assertions paraissent reposer sur ce que les dissolutions des chlorures colorés, peuvent être fort peu chargées, et cependant très-sensiblement colorées. Les réactifs cités les réduisent à l'état de sels irideux, qui sont verdâtres, mais qui ont une teinte jaunâtre quand ils sont étendus, et ne colorent même pas du tout une plus grande quantité de liquide; du moins je n'ai pas pu réussir à obtenir, par un autre moyen, des combinaisons incolores d'iridium.

Sulfures d'iridium. L'iridium s'unit au soufre avec un faible dégagement de lumière, quand on le chauffe jusqu'au rouge naissant dans du soufre gazéiforme. Mais, par ce procédé, l'iridium n'est saturé qu'incomplètement de soufre. La combinaison s'opère mieux par la voie humide, en décomposant la dissolution d'un chlorure par le gaz sulfide hydrique; on obtient alors un sulfure proportionnel au chlorure employé. Les sulfures, obtenus de cette manière, sont appelés, à l'instar des oxides, sulfures irideux, susirideux, etc.; les différences qui existent entre leurs propriétés n'ont point été étudiées. Le chlorure susiridique rose est le plus difficile à précipiter. Lorsqu'il se trouve dans une dissolution avec d'autres chlorures d'iridium, on peut

précipiter ceux-ci à l'aide du sulfide hydrique; en filtrant, on a une liqueur rose. Si l'on sature cette liqueur de sulfide hydrique, et qu'on l'expose, dans un flacon bien bouché, à une température de + 60 degrés, le sulfure susiridique se précipite également.

Les sulfures susirideux, iridique et susiridique sont d'un brun foncé tirant sur le jaune. Pendant le lavage, ils se dissolvent dans l'eau pure, à laquelle ils communiquent une couleur jaune; c'est pourquoi, il faut les laver avec une dissolution de sel ammoniac ou avec de l'eau acidulée. Pendant la dessiccation, ils ne deviennent pas acides, comme le sulfure platinique, ou du moins pas au point d'attaquer le papier sur lequel ils sont posés. Soumis à la distillation, ils donnent de l'humidité, de l'acide sulfureux (provenant d'un commencement d'acidification du soufre pendant la dessiccation), et du soufre; il reste un sulfure gris, doué du brillant métallique, et semblable au sulfure plombique, qui n'abandonne pas son soufre à la chaleur rouge, et qui se transforme, par le grillage, en une poudre brune, paraissant être un soussulfate irideux. Ce sulfure gris est du sulfure susirideux. L'eau régale l'attaque à peine; la liqueur est colorée en vert par un peu de sulfate irideux, qui se dissout.

Les sulfures d'iridium sont tous des sulfobases. Mais ceux dont les degrés de sulfuration sont plus élevés, se combinent aussi avec les sulfures plus électropositifs qu'eux. Voilà pourquoi ils se dissolvent, soit dans le carbonate et l'hydrate potassiques, soit dans les sulfures et les sulfhydrates potassiques, sodiques ou ammoniques; les dissolutions sont d'un brun foncé. Quand on précipite le sulfure d'iridium de ces combinaisons, par un acide, il est très-soluble dans l'eau. La liqueur d'où on l'a précipité, ayant passé à travers le filtre, il se dissout peu à peu dans l'eau de lavage, et forme une dissolution d'un roux foncé. En mêlant cette dissolution avec une quantité suffisante d'acide, la plus grande partie du sulfure dissous se précipite de nouveau.

Le sulfure d'iridium, préparé par la voie humide, se dissout à froid, sans résidu, dans l'acide nitrique, tant qu'il est encore humide. La dissolution renferme, suivant le degré de sulfuration du métal, la quantité et la concentration du dissolvant, soit du sulfate irideux, et, dans ce cas, elle est d'un vert foncé; soit du sulfate susirideux, et alors elle est brune; soit enfin du sulfate iridique, qui lui donne une teinte orangée. Si l'acide nitrique est concentré, le sulfate qui vient de se former, se précipite sous forme d'une masse brune non cristalline. On peut, au moyen de l'eau-forte froide, extraire le sulfure d'iridium d'un mélange de ce sulfure et du sulfure de platine, préparé par la voie humide.

Phosphure d'iridium. Quand on chauffe l'iridium dans du phosphore gazéiforme, les deux corps s'unissent avec un dégagement de lumière à peine sensible; le composé obtenu par ce moyen n'est pas saturé de phosphore, et ressemble, par son aspect, parfaitement à l'iridium pur. Chauffé à l'air libre jusqu'au rouge, il brûle faiblement et se convertit en phosphate irideux, mêlé avec de l'iridium métallique.

Carbure d'iridium. Ce corps se forme, quand on tient un morceau d'iridium cohérent dans la flamme d'une lampe à alcool, de manière qu'il soit entouré par elle de toutes parts. On voit alors paraître à sa surface des masses noires, semblables à des choux-fleurs, qui sont du carbure d'iridium, et qui prennent naissance, parce que le métal se combine avec le carbone de la vapeur alcoolique. Si on expose ce carbure à l'air, le carbone brûle; mais quand on le fait tomber dans l'eau, on l'obtient sans qu'il soit décomposé. Il est noir, sans éclat et comme le noir de fumée, il tache les corps qui le touchent. Il est facile de l'allumer, et il brûle comme de l'amadou, en laissant de l'iridium métallique. Il est formé de 80,17 parties d'iridium et 19,83 de carbone, proportion telle, que le métal passant à l'état d'oxide iridique et le carbone à celui d'acide carbonique, ce dernier absorbe quatre fois plus d'oxigène que le premier.

Les combinaisons de l'iridium avec le *bore* et le *silicium* ne sont point connues.

Alliages d'iridium. L'iridium ne s'unit aux autres métaux qu'à l'aide d'une très-forte chaleur. Les métaux ductiles se combinens avec une assez grande quantité d'iridium sans perdre leur ductilité. En traitant les alliages par l'acide nitrique, l'iridium reste sous forme pulvérulente; l'eau régale dissout une partie d'iridium ou même la totalité, quand l'alliage n'en contient pas beaucoup, et ce qui reste non dissous se trouve à l'état de poudre.

L'alliage d'iridium et d'*or* est ductile, et un peu plus pâle que l'or.

L'iridium et l'*osmium* forment un alliage natif, dont il a déjà été question plusieurs fois. L'osmiure d'iridium le plus pur est cristallin, blanc et miroitant, plus dur que l'acier, aussi réfractaire que l'iridium, d'une pesanteur spécifique de 18,644, et insoluble dans les acides. Les variétés impures de cet alliage sont grenues, moins brillantes, et leur pesanteur spécifique est de 15,78. Quand on l'expose à l'action du feu, surtout après l'avoir réduit en poudre, il répand l'odeur de l'acide osmique; cependant il ne subit de cette manière qu'une altération très-superficielle. On prétend qu'il est susceptible de s'unir, par la fusion, à d'autres métaux. J'en ai fait l'essai avec le bismuth, le plomb et l'argent; j'ai obtenu un régule fondu, dans lequel les grains d'osmiure d'iridium étaient engagés, comme à la température ordinaire, l'argent et le cuivre s'introduisent dans le mercure, lorsqu'ils sont amalgamés à la surface. Quand on dissout le métal, les grains d'osmiure d'iridium restent sans avoir éprouvé le moindre changement. Sans cela, cette manière d'engager l'osmiure d'iridium, par la fusion, dans un autre métal, serait peut-être un excellent moyen pour décomposer plus aisément cet alliage.

4. *Du platine.*

Le platine a été découvert en Amérique, où on l'a trouvé dans le sable aurifère; on essaya de l'employer

à des ouvrages en métal, et on lui donna le nom qu'il porte, et qui est le diminutif de *plata* argent, à cause de sa couleur, qui ressemble à celle de l'argent. Il a été apporté en Europe, en 1741, par l'Anglais Wood, et décrit avec détail par un mathématicien espagnol, Antoine de Ulloa. Le premier qui le désigna comme un métal particulier, fut le Suédois Scheffer, directeur de la monnaie, dans les Mémoires de l'Académie des sciences de Stockholm, année 1752. Deux ans plus tard, l'Anglais Lewis le décrivit dans les *Transactions philosophiques*.

On l'appelait dans l'origine *platina del Pinto*, parce qu'on le trouva pour la première fois dans le sable aurifère du fleuve Pinto. Depuis il a été trouvé dans différens endroits, soit au Brésil, en Colombie, au Mexique et à Saint-Domingue, soit en Sibérie, soit sur le penchant oriental des monts Ourals. On le rencontre partout dans une roche délitée, qui paraît évidemment appartenir aux terrains volcaniques des plus anciennes périodes de formation. Cette roche est réduite en une espèce de sable mêlé avec différens minéraux métalliques inaltérables; on a trouvé, soit en Amérique, soit dans l'Oural, des morceaux encore cohérens et non délités de cette roche, dans lesquels ces différens minéraux sont enfermés. Les premières connaissances positives que l'on ait eues sur le gisement géologique du platine, sont dues au célèbre ingénieur français Boussingault.

On tire du sein de la terre la masse sablonneuse délitée, et on la lave à grande eau : les parties les plus pesantes restent. Elles se composent, 1° du minerai de platine proprement dit; 2° de l'osmiure d'iridium; 3° de l'or; et 4° du fer chromé et titané, parmi lesquels se trouvent quelquefois de petites hyacinthes. On cherche d'abord à séparer l'or, et ce qui en reste est extrait, soit par amalgamation, soit au moyen de l'eau régale faible, employée à froid. Les minerais de fer sont tellement plus légers que les autres, qu'il est facile de les en séparer par le lavage.

Le minerai de platine se compose de grains irréguliers, arrondis, plus rarement aplatis, de grandeur variable, souvent très-petits, et qui offrent de temps en temps quelques traces de cristallisation. Alexandre de Humboldt a rapporté d'Amérique un morceau de platine, ayant la grandeur d'un œuf de pigeon et pesant 1080,6 grains. En 1828, on en a trouvé un à Nischne-Tagilsk dans l'Oural, qui pèse 1,75 kilogramme, et cinquante-cinq autres, dont le plus petit est encore plus pesant que celui de Humboldt. Les grains de platine renferment principalement du platine et du fer à l'état métallique, et en même temps un peu de cuivre, de palladium, de rhodium, et presque toujours un peu d'iridium. Quelques-uns de ces grains renferment tant de fer, qu'on peut en dissoudre la plus grande partie dans l'acide nitrique, et qu'on peut les regarder comme du fer natif; mais ils sont rares, et presque toujours très-peu volumineux. Ordinairement, un grand nombre de grains de platine contiennent tant de fer, qu'ils sont attirés par l'aimant, et on en a même vu qui avaient des pôles très-prononcés. Le minerai de platine le plus riche en fer se rencontre à Nischne-Tagilsk, dans l'Oural. Il est d'un gris foncé, et renferme de 11 à 13 pour cent de fer. Une partie de ce minerai n'est pas attirable à l'aimant, ce qui paraît ne pas tant tenir à ce qu'il y a moins de fer, qu'à ce qu'il y a plus d'iridium. Le minerai de platine de Goroblagodat, dans l'Oural, est plus que tout autre exempt d'iridium dans l'état où ce métal passe dans les dissolutions; et c'est aussi ce minerai qui donne le plus facilement du platine parfaitement pur. Il n'y a pas de différence très-sensible ou bien déterminée dans la composition des minerais de platine de l'Amérique et de l'Oural; ils renferment tous les mêmes métaux, et tout au plus quelques centièmes de rhodium et de palladium, mais souvent bien moins. Le platine y entre pour 75 à 87 pour cent.

Pour séparer le platine de tous les corps, qui sont mêlés avec lui, on procède comme il suit :

On introduit le minerai dans une cornue tubulée, on y

verse de l'acide hydrochlorique, auquel on ajoute un peu d'acide nitrique, et on adapte un récipient à la cornue. On élève la température jusqu'à ce que la dissolution commence à s'opérer, et quand l'action se ralentit, on ajoute une nouvelle portion d'acide nitrique. Quand on est arrivé au point où l'acide hydrochlorique commence à être saturé, on évapore la liqueur dans la cornue jusqu'à consistance de sirop. On la refroidit ensuite, on l'étend d'un peu d'eau, et on la décante du résidu non dissous. Le produit de la distillation contenu dans le récipient est ordinairement jaunâtre, parce que, pendant la dissolution, une partie des gouttelettes qui ont jailli suivent le gaz oxide nitrique et les vapeurs, et ne retombent que dans le col de la cornue. Quelquefois on y trouve aussi, et par la même raison, des paillettes d'osmiure d'iridium. On cohobe, c'est-à-dire qu'on verse le liquide distillé sur le résidu, et on en redistille la plus grande partie. Si le minerai n'est pas encore décomposé, il faut y ajouter une nouvelle quantité d'eau régale. Tout le minerai de platine ne peut pas être dissous; il en reste toujours une portion contenant, soit des grains plus gros d'osmiure d'iridium qui n'avaient pas été triés, soit de petites paillettes brillantes du même alliage, qui se trouvaient engagées dans le minerai de platine lui-même, soit aussi de l'iridium métallique. Assez souvent on y trouve en outre de petits grains d'hyacinthe, de quartz, de fer chromé, de fer titané, etc.

L'acide distillé doit être incolore; autrement il renferme encore du platine, et alors il faut le soumettre à une nouvelle distillation. Il répand une odeur d'acide osmique, et l'on peut en précipiter cet acide à l'aide du sulfide hydrique, après avoir étendu la liqueur de beaucoup d'eau.

La dissolution du minerai est ordinairement d'un rouge foncé. Si elle dégage une odeur de chlore, cela annonce la présence du chlorure palladique, qu'il faut décomposer en faisant bouillir la liqueur, opération pendant laquelle il se volatise du chlore, tandis qu'il reste du chlorure

palladeux. On verse dans la liqueur limpide une dissolution saturée de chlorure potassique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Ce précipité, dont la couleur varie entre le jaune clair et le rouge de cinabre, consiste en chlorure double platinique et potassique, mêlé avec plus ou moins de chlorure double iridique et potassique, auquel il doit sa couleur rouge. On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec une dissolution étendue de chlorure potassique, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée en bleu par le cyanure ferreux et potassique. La liqueur filtrée contient alors du rhodium, du palladium, un peu de platine et d'iridium, du fer et du cuivre. Nous y reviendrons, en traitant du *palladium*, et nous ne nous occuperons pour le moment que du chlorure double, qui a été lavé sur le filtre.

On sèche ce sel, on le mêle exactement avec le double de son poids de carbonate potassique, et on chauffe le mélange dans un creuset de platine, en élevant vers la fin la température, jusqu'à ce que la masse commence à fondre. Le carbonate potassique décompose le chlorure double, il se forme du chlorure potassique, et le platine est réduit à l'état métallique, tandis que l'iridium reste à celui d'oxide susirideux. On enlève les sels, d'abord par l'eau, puis par l'acide hydrochlorique, et à l'aide de la chaleur, on dissout le résidu dans l'eau régale étendue : l'oxide susirideux reste. Quand l'eau régale étendue n'agit plus sur ce résidu, on en emploie d'autre, qui soit plus concentrée, et à laquelle on ajoute encore un peu de chlorure sodique; de cette manière, on parvient à dissoudre du platine contenant de l'iridium, et l'oxide d'iridium reste pur. On précipite cette dernière dissolution par le chlorure potassique, on décompose le précipité par le carbonate potassique, comme la première fois, et on extrait le platine du résidu par le procédé déjà indiqué. La dissolution de chlorure platinique, exempte d'iridium, est d'un jaune pur, comme une dissolution étendue d'or. Il ne faut cependant pas oublier qu'il existe un chlorure de platine dont la disso-

lution dans l'eau est d'un brun très-foncé; mais cette dissolution ne se forme qu'en évaporant et chauffant doucement le chlorure platinique, cas dans lequel il se dégage du chlore, et elle ne peut pas être produite en dissolvant directement un chlorure de platine. On verse du chlorure ammonique dans la dissolution jaune et limpide; il se forme un précipité jaune clair de chlorure double platinique et ammonique, et la portion de ce sel double, qui reste en dissolution, se précipite presque entièrement quand on dissout du sel ammoniac dans la liqueur. Si l'on veut épargner du sel ammoniac, on peut évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et alors on obtient, sous forme solide, la portion de sel que la liqueur avait retenue. Ce précipité, appelé *sel ammoniac platinique*, laisse du platine métallique, quand on le chauffe jusqu'au rouge naissant : il se dégage, pendant la calcination, du sel ammoniac, de l'acide hydrochlorique et du gaz nitrogène. L'action de la chaleur doit être lente, sans quoi les vapeurs de sel ammoniac entraînent un peu de chlorure platineux, qui donne au sel ammoniac sublimé une teinte verdâtre.

Quand il ne s'agit pas d'avoir du platine absolument pur, on précipite de suite la dissolution du minerai de platine par le chlorure ammonique, et c'est de cette manière que la majeure partie du platine qu'on trouve dans le commerce, est extraite du minerai. Mais alors le métal contient toujours de l'iridium, qui se dissout complètement avec lui dans l'eau régale, et dont on peut toutefois le débarrasser par le procédé qui a été décrit plus haut.

Le platine, extrait de cette manière, forme une masse pulvérulente, ou spongieuse et peu cohérente, de couleur grise, qui n'a point d'éclat particulier, mais qui en acquiert de suite par le frottement. Le platine est si réfractaire, qu'on ne peut le fondre dans nos fourneaux. Mais il jouit de la propriété de se ramollir, à une certaine température très-élevée, quoique bien inférieure à celle où il fond; il s'agglomère alors absolument comme le fer, qu'on peut ainsi braser. Il en résulte que,

sans le faire fondre, on peut l'avoir sous forme d'une masse cohérente. A l'aide d'une presse à vis, on presse le métal extrait du sel ammoniac platinique pur, à froid, dans un anneau en fer, et on chauffe le disque qui en résulte, jusqu'au rouge blanc intense; dans cet état d'incandescence, on le rapporte sous la presse, ou bien on le place sur une enclume dans un anneau dont le diamètre intérieur correspond parfaitement à celui d'un lourd marteau. Au commencement, on élève peu le marteau à chaque coup, puis on chauffe de nouveau le platine jusqu'au rouge blanc; on le bat ensuite avec plus de force, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il soit assez cohérent pour qu'on puisse le forger avec un marteau à main. Wollaston découvrit une méthode plus simple encore; mais il en fit un secret, parce qu'il était, pour ainsi dire, le seul qui travaillât le platine à l'usage des chimistes. Cependant peu de temps avant sa mort, arrivée récemment, il l'a publiée. Elle consiste principalement à prendre du platine métallique très-divisé, et ne contenant, ni des paillettes brillantes, ni des parties déjà cohérentes, à le délayer dans de l'eau, à le comprimer fortement à l'état humide, en permettant à l'eau de s'échapper, et à le faire sécher à moitié sous la plus forte pression qu'on puisse produire. Il acquiert ainsi de la cohérence; on le dessèche complètement, et en l'exposant ensuite dans un creuset à une violente chaleur rouge blanc, il s'affaisse et s'agglomère tellement, qu'on peut ensuite le traiter au marteau. On conçoit que les détails de cette opération ne seraient pas ici à leur place.

Avant Wollaston, Jeanetty, orfèvre à Paris, était déjà parvenu à extraire, du minerai de platine, un métal susceptible d'être forgé, avec lequel il faisait différens ustensiles de chimie. Il mêlait trois parties de minerai de platine du Brésil, choisi, avec six parties d'arsenic blanc (acide arsénieux) et deux parties de potasse, et faisait fondre le mélange. Le fer et le cuivre, étant oxidés aux dépens de l'acide arsénieux, passaient

dans les scories salines. L'arsenic se combinait avec le platine. Une autre partie de l'acide arsénieux était décomposée, par l'affinité réunie de la potasse pour l'acide arsenique et du platine pour l'arsenic, en acide arsenique et en métal ; de sorte que l'on obtenait, au-dessous du sel fondu, un régule d'arséniure de platine. Cet alliage était refondu avec de l'acide arsénieux et de la potasse, et moulé en gâteau mince ; puis on chassait l'arsenic par le grillage, et on soumettait le platine, avec les précautions nécessaires, à l'action réitérée de la chaleur rouge et du marteau, de manière à le rendre compacte.

Le platine, tel qu'il sort des mains de l'ouvrier, est très-malléable ; sa couleur est d'un gris blanc, et tient le milieu entre celles de l'argent et de l'étain. Quand il est exempt d'iridium, on peut le tirer en fils très-déliés, et le réduire en feuilles très-minces, comme l'or et l'argent. Le platine, parfaitement pur, est beaucoup plus mou que l'argent, et prend un beau poli. Dans l'état ordinaire, c'est-à-dire quand il contient un peu d'iridium, il peut être tiré en fils du diamètre de $\frac{1}{1940}$ de pouce, et il est plus solide et plus dur ; de sorte qu'il l'emporte en dureté sur le cuivre, mais le cède au fer. Aussi cet alliage naturel, quand la proportion d'iridium n'excède pas de certaines limites, rend-il le platine beaucoup plus fort et d'un emploi plus étendu. Un fil ayant 0,89 lignes de diamètre, porte, d'après Sickingen, un poids de 225 livres, avant de se rompre. Wollaston a trouvé que des fils de platine, d'or et de fer, tirés par le même trou de filière, et par conséquent de même force, exigent, pour se rompre, des poids, correspondans aux nombres suivans : 590, 500 et 600 ; d'où il résulte que le platine a presque la même ténacité que le fer. Le platine est le plus pesant de tous les corps connus jusqu'à ce jour. Sa pesanteur spécifique varie entre 21 et 22. Wollaston la fixe à 21,53. J'ai pesé un cube du poids d'une livre, qui avait été fabriqué par M. Bréant, à Paris, et j'ai trouvé sa densité de 21,45. Suivant Klaproth, elle est de 21,74. Ce métal ne peut pas être

fondu dans nos fourneaux; mais, ainsi que je l'ai déjà dit, il se ramollit et peut être brasé. Il fond, soit dans la flamme alcoolique animée par le gaz oxigène, soit dans la flamme du chalumeau à gaz oxigène et hydrogène. A une certaine température, il entre en ébullition et lance des étincelles, comme le fer qui brûle, mais beaucoup moins brillantes. Si l'on fait brûler de l'éther dans une lampe à esprit de vin, et qu'on dirige du gaz oxigène dans la flamme, on parvient à fondre du fil de platine assez fort, et à le réduire en globules gros comme des pois. Assez souvent on trouve, à la surface des globules refroidis, des gouttelettes d'un verre incolore, qui sont de l'acide silicique fondu, et proviennent du silicium qui était uni au platine.

Dans le premier volume, en parlant de l'hydrogène, j'ai déjà fait mention de la propriété remarquable, que possède le platine à l'état de grande division, d'enflammer le gaz hydrogène dans l'air, propriété qu'il partage avec l'osmium, l'iridium, le palladium et le rhodium. Plus la division de ces métaux est grande, plus cette propriété devient prononcée. Le platine pulvérulent, qu'on obtient en précipitant par le zinc la dissolution de platine, enflamme la vapeur d'alcool, et devient par-là incandescent lui-même. D'après les expériences de Liebig, on obtient du platine dans son plus grand état de division par le procédé suivant. On dissout à chaud du chlorure platineux dans une lessive concentrée de potasse caustique, et pendant que la liqueur est encore chaude, on y verse peu à peu de l'alcool, en remuant le mélange, jusqu'à ce qu'il s'établisse une effervescence qui provient d'un dégagement de gaz acide carbonique, et qui est si forte, qu'il faut employer un vase très-grand pour ne rien perdre. Le platine se précipite sous forme d'une poudre noire. On décante la liqueur, et on fait bouillir le précipité successivement avec de l'alcool, de l'acide hydrochlorique, de la potasse, et enfin quatre ou cinq fois avec de l'eau, pour le débarrasser de tous les corps étrangers. Si l'alcool n'était pas complètement enlevé, la poudre prendrait

feu pendant la dessiccation, et perdrait ses propriétés. Séchée, elle ressemble à du noir de fumée, et tache les doigts : cependant elle ne consiste qu'en platine extrêmement divisé; car, d'après Liebig, on peut la chauffer au rouge cerise, à l'air ou dans le gaz oxigène, sans qu'elle éprouve ni perte, ni changement dans les propriétés qui la distinguent; mais, par l'incandescence, elle perd ces dernières en prenant l'aspect métallique. Chauffée dans du gaz hydrogène exempt d'oxigène, elle ne produit point d'eau; sous le brunissoir, elle donne un trait métallique, d'une couleur grise, semblable à celle du platine. Elle se dissout facilement et sans résidu dans l'eau régale. Les propriétés particulières que possède le platine, dans cet état de division, sont les suivantes : comme le charbon de bois, il absorbe les gaz et les condense dans ses pores, en développant de la chaleur; et si, après l'avoir privé de tout air et de toute humidité, sous le récipient de la machine pneumatique, à l'aide de l'acide sulfurique, on fait rentrer rapidement l'air, il s'échauffe quelquefois jusqu'au rouge. Au contact de l'air, il détermine l'oxidation, non-seulement du gaz hydrogène, mais aussi de la vapeur d'alcool, et devient incandescent au moment où on le fait tomber sur un corps humecté avec de l'alcool. Il n'enflamme pas l'alcool liquide dont il est imbibé, mais il en détermine l'oxidation aux dépens de l'air, d'où résulte de l'acide acétique et de l'éther acétique, qui se volatilisent continuellement.

La propriété dont jouit le platine divisé, de condenser les gaz avec dégagement de chaleur, paraît contribuer à la faculté, qu'il possède, d'enflammer les gaz combustibles; cependant elle n'en est pas la seule cause, et l'action qu'il exerce sur l'alcool liquide en est la preuve.

Edmond Davy découvrit le premier l'action particulière du platine divisé sur l'alcool; mais il paraît que le platine dont il s'était servi, et qu'il avait obtenu en faisant bouillir avec de l'alcool du sulfate platinique concentré et contenant un peu d'acide nitrique, était une

combinaison inconnue du métal avec de l'oxigène, du nitrogène et avec une substance combustible éthérée. C'est à Döbereiner que nous devons un examen plus complet de la conversion de l'alcool en acide acétique. Zeise fit connaître la manière de préparer une poudre, douée des mêmes propriétés, qu'il obtint en faisant bouillir du chlorure platineux avec de l'alcool, et dans laquelle le platine divisé se trouve mêlé avec d'autres produits de l'opération. Enfin, Liebig a reconnu d'une manière exacte de quelle nature est l'action qu'exercent les préparations de Davy et de Zeise.

Le platine ressemble aussi à l'osmium, à l'iridium et au palladium, en ce que tous les degrés de combinaison qui leur sont communs, prennent la même forme cristalline, et sont par conséquent isomorphes. En outre, il a absolument la même capacité de combinaison que l'iridium ; de sorte que les oxides platineux et platinique, les chlorures platineux et platinique ont exactement la même composition, en centièmes, que les combinaisons correspondantes de l'iridium. (Les mêmes rapports existent entre le nickel et le cobalt, entre le tellure et l'antimoine.) Le platine ne produit pas le même nombre de combinaisons que l'iridium.

Le platine est insoluble dans tous les acides, excepté l'eau régale. Par la voie sèche, on peut l'oxider, en le fondant avec la potasse caustique ou le nitre.

Oxides de platine. On ne connaît avec certitude que deux degrés d'oxidation du platine : l'oxide platineux et l'oxide platinique.

1° *Oxide platineux.* On l'obtient sous forme d'une poudre noire, quand on fait digérer le chlorure platineux avec de la potasse caustique. L'excès d'alcali dissout une portion d'oxide et prend une teinte verte, qui peut devenir assez foncée pour, que la liqueur ressemble à de l'encre. L'oxide platineux peut être précipité de cette dissolution par l'acide sulfurique. La poudre noire est de l'*hydrate platineux*. Exposée à l'action de la chaleur, elle donne d'abord de l'eau, puis du gaz oxigène et laisse du platine métallique. L'hydrate plati-

neux détone avec les corps combustibles. Les acides le dissolvent lentement, de manière à donner naissance à des sels platineux, dont la dissolution est d'un vert tirant sur le brun. Il est formé de 92,5 parties de platine et de 7,5 d'oxigène.

Oxide platinique. Il est difficile d'isoler cet oxide complètement; car, quand on n'emploie pas un excès d'alcali, on obtient ordinairement un soussel, ou, quand l'alcali prédomine, il se forme une combinaison de ce dernier avec l'oxide. On dissout du sulfate platinique dans l'eau, et on le décompose par le nitrate barytique, d'où résulte du sulfate barytique et du nitrate platinique. On peut précipiter de ce sel la moitié de l'oxide platinique, à l'aide de la soude caustique; si l'on ajoute une plus grande quantité d'alcali, il se précipite un soussel, qui devient blanc en séchant. L'oxide platinique précipité est à l'état d'*hydrate* brun rougeâtre, volumineux et parfaitement semblable à l'oxide ferrique précipité par l'ammoniaque. Il se contracte beaucoup par la dessiccation; mais sa couleur ne devient pas beaucoup plus foncée. Chauffé dans des vases distillatoires, il abandonne d'abord son eau et devient noir, puis son oxigène, et laisse du platine métallique.

L'oxide platinique se combine avec les acides, et forme avec eux des oxisels particuliers, qui sont jaunes ou roux : il n'y en a qu'un petit nombre qui ait été étudié. Il a une affinité prononcée pour les bases, et forme des combinaisons insolubles avec les alcalis, les terres alcalines, les terres proprement dites, et plusieurs oxides métalliques. Pour se procurer la combinaison de l'oxide platinique avec la potasse, il faut mêler le chlorure double platinique et potassique avec un excès d'hydrate potassique, ajouter au mélange un peu d'eau, afin que la masse fonde à l'aide de la chaleur, et la chauffer peu à peu, jusqu'au rouge obscur. La masse refroidie est d'un rouge de cinabre. On enlève l'excès d'alcali et le chlorure potassique par l'eau, qui ne dissout que des traces d'oxide. Le résidu est lavé sur un filtre avec de l'eau. On obtient ainsi un

composé, qui ressemble à de la rouille. Pendant le lavage, il traverse volontiers le papier, en formant avec l'eau pure un lait jaunâtre; cependant la majeure partie reste sur le filtre. Il contient 7 pour 100 de potasse, qui ne peut point être enlevée par l'eau. Il se dissout avec lenteur, mais complètement dans l'acide hydrochlorique. Les acides sulfurique et nitrique ne paraissent point exercer d'action dissolvante sur lui; mais ils s'emparent de l'alcali, qui est remplacé par une portion de l'acide employé. Lorsqu'on le calcine jusqu'au rouge naissant dans des vases distillatoires, il abandonne la moitié de son oxigène, et laisse une combinaison de potasse et d'oxide platineux, dont la couleur est foncée. Il détone fortement avec les corps combustibles.

La combinaison de l'oxide platinique avec l'ammoniaque est explosive, et porte le nom de *platine fulminant*. Elle a été découverte par Ed. Davy. On l'obtient de la manière suivante. On dissout le sulfate platinique dans l'eau, et on le précipite par l'ammoniaque. Le précipité est un soussel double, que l'on décompose en le faisant digérer avec une dissolution étendue d'hydrate sodique; la combinaison d'oxide platinique et d'ammoniaque reste alors à l'état de pureté. Après avoir été lavée et séchée, elle représente une poudre d'un brun foncé, qui ne fait explosion qu'à + 214 degrés, mais avec la même violence que l'or fulminant. Elle ne fait explosion, ni par l'étincelle électrique, ni par le choc ou la percussion. Elle n'absorbe pas le gaz ammoniaque. L'acide sulfurique la dissout, en prenant une teinte brune foncée; l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique n'agissent pas sur elle. Dans le gaz acide hydrochlorique, elle se transforme peu à peu en sel ammoniac platinique.

L'oxide platinique est composé de 86,05 parties de platine et 13,95 parties d'oxigène; le métal y est combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans l'oxide platineux.

En faisant l'histoire de l'osmium et de l'iridium, nous avons parlé d'un degré d'oxidation intermédiaire entre les oxides osmieux et osmique, irideux et iridique. Il

est naturel de présumer, que le platine a également un *oxide susplatineux*. Edmond Davy dit que, quand on décompose le platine fulminant par l'acide nitrique bouillant, il reste un oxide de platine, dont la composition correspond à celle d'un semblable oxide intermédiaire. Lorsqu'on calcine le platine fortement et pendant longtemps avec de l'hydrate ou avec du nitrate potassique, on obtient un oxide jaune verdâtre, auquel on peut enlever la potasse, jusqu'à un certain point, par le lavage. Mais cet oxide est rarement exempt de platine métallique, qui reste, quand on le dissout dans l'acide hydrochlorique. Si l'on soumet le composé d'oxide platinique et de potasse à une nouvelle et forte calcination avec de l'hydrate potassique, on obtient un composé de potasse et d'oxide platinique bien plus foncé en couleur, qui, après avoir été lavé avec de l'eau, se dissout sans résidu dans l'acide hydrochlorique, avec lequel on le fait digérer. La dissolution, mêlée avec du chlorure potassique, donne d'abord beaucoup de chlorure double platinique et potassique; puis, après l'évaporation, un sel prismatique rouge, qui est du chlorure double platineux et potassique. Il est donc évident, que l'oxide ainsi obtenu contient plus d'oxigène que l'oxide platineux, et moins que l'oxide platinique; mais, dans les essais que j'ai tentés pour l'analyser, je n'ai jamais trouvé le chlorure platineux dans une proportion fixe et invariable, par rapport au chlorure platinique, et j'ai toujours vu qu'il se comportait comme un mélange indéterminé d'oxide platineux et d'oxide platinique. L'existence de l'oxide susplatineux est donc encore douteuse.

Platine et hydrogène. Il n'est pas bien décidé que le platine puisse se combiner avec l'hydrogène; cependant les combinaisons qu'on obtient par les procédés suivans, paraissent le rendre vraisemblable. On précipitepar l'ammoniaque un mélange de chlorure platinique et de chlorure ferrique; on lave bien la combinaison des deux oxides métalliques, et, après l'avoir séchée, on la réduit, au rouge naissant, dans un courant de gaz hydrogène. Le métal réduit est jeté de suite dans

de l'acide hydrochlorique, et le fer étant dissous par la digestion, il reste un corps noir. Après avoir été séché, ce corps est dépourvu d'éclat métallique, il ne s'enflamme pas par le contact avec l'alcool; mais quand on le chauffe, il prend feu bien au-dessous du rouge, détone légèrement, et est lancé de tous côtés. En vase clos, il se décompose sans explosion.

Lorsqu'on fait fondre du platine avec du potassium, et qu'on traite l'alliage par l'eau, qui oxide le potassium et le dissout, le platine se précipite en paillettes noires, qui sont analogues, par leur nature, à la combinaison précédente, et que Humphry Davy regarda comme de l'hydrure de platine.

D'après ce qui précède, toutes ces combinaisons paraissent réellement contenir du gaz hydrogène, soit seul, soit combiné avec le carbone. Mais elles exigent un examen plus approfondi, relativement à leur composition.

Sulfures de platine. Le platine s'unit au soufre par la voie sèche et par la voie humide. Si l'on chauffe du platine très-divisé dans de la vapeur de soufre, ces deux corps se combinent avec dégagement de lumière. La combinaison est rarement saturée. Elle est grise et jouit de l'éclat métallique. Nous ne connaissons au platine que deux degrés de sulfuration.

Sulfure platineux. On l'obtient en triturant bien un mélange de sel ammoniac platinique et de soufre, et le chauffant dans une cornue, jusqu'à ce que tout le sel ammoniac et le soufre en excès soient chassés. Le sulfure qui reste, est gris et d'un aspect métallique, semblable à celui du platine seul. Pour le préparer par la voie humide, on décompose du chlorure platineux par un sulfhydrate. Après l'avoir lavé, on peut le sécher, sans qu'il soit décomposé. Quand on le chauffe en vase ouvert, le soufre brûle, et il reste du platine. Il est formé de 85,98 parties de platine et 14,02 de soufre.

Sulfure platinique. On l'obtient en dissolvant dans

l'eau du chlorure platinique, et versant la dissolution goutte à goutte dans une dissolution d'un sulfhydrate, ou en décomposant une dissolution de chlorure double platinique et sodique par le gaz sulfide hydrique. (Si l'on fait arriver ce gaz dans une dissolution ordinaire de platine, il se forme un précipité, qui détone çà et là, quand on le chauffe.) Le sulfure platinique est d'un brun foncé, et devient noir par la dessiccation. Si on le fait sécher au contact de l'air, une partie de son soufre se transforme en acide sulfurique, et il se forme une si grande quantité de ce dernier, que le sulfure reste humide, et que, quand on l'a séché sur du papier, celui-ci est charbonné par l'acide sulfurique. En le séchant dans le vide, sur de l'acide sulfurique, il n'est pas altéré. Soumis à la distillation, il abandonne, au rouge naissant, la moitié de son soufre, et laisse du sulfure platineux.

Les deux sulfures de platine constituent des sulfobases, et le sulfure platinique se combine avec les sulfobases plus électropositives que lui; de là vient qu'il se dissout dans les alcalis caustiques, dans les carbonates, les sulfhydrates et les sulfures alcalins, quoique en petite quantité. Les dissolutions sont d'un brun foncé, et quand on y verse un acide, le sulfure se précipite, coloré en brun châtain. Le sulfure platinique se dissout, à l'aide de la chaleur, dans l'acide nitrique concentré, en passant à l'état de sulfate platinique. Il est composé de 75,41 parties de platine et 24,59 de soufre.

Phosphure de platine. Le platine se combine facilement avec le phosphore, dans les mêmes circonstances que le soufre. Il devient alors cassant et fusible. On gâte souvent des creusets de platine, quand on y traite des phosphates à une haute température, et qu'il y tombe par hasard du charbon. Le phosphure de platine est d'un blanc argentin, dur, à cassure cristalline, et plus fusible que l'argent. Ed. Davy dit que l'on obtient du platine combiné avec le maximum de phosphore,

quand on chauffe un mélange de sel ammoniac platinique et de phosphore, et qu'on obtient un phosphure avec le minimum de phosphore, en chauffant dans le vide un mélange de platine en poudre et de phosphore. D'après ce chimiste, le produit contiendrait dans le premier cas, 30, et, dans le dernier, 17,5 pour cent de phosphore. Mais la différence dans ces proportions dépend de la température, et on ne peut pas regarder ces deux phosphures comme des combinaisons définies. Ed. Davy croit avoir trouvé que le phosphure de platine fondu cristallise en cubes. Pelletier a proposé d'employer le phosphore, à la place de l'arsenic, pour rendre le platine malléable.

Borure de platine. On l'obtient, d'après Collet-Descotils, en fondant le platine avec du borax et du carbone. La combinaison est dure, aigre, légèrement cristalline, et donne de l'acide borique, quand on la dissout dans l'eau régale.

Siliciure de platine. On avait admis, pendant quelque temps, l'opinion de Collet-Descotils, que le platine se combinait avec le carbone, et en devenait plus fusible. Ce chimiste avait trouvé que le platine pouvait contenir jusqu'à trois pour cent de carbone. Mais Boussingault a fait voir que ce platine, au lieu d'être uni au carbone, était combiné avec le silicium. L'assertion de Collet-Descotils me porta à essayer d'obtenir du platine malléable, d'après le même principe que celui qu'on suit dans la préparation du fer malléable; c'est-à-dire en faisant fondre le platine après l'avoir mêlé avec de la poudre de charbon, et cherchant ensuite à brûler le carbone à l'air; mais je ne réussis point. Le platine entra bien en fusion : mais on ne pouvait le rendre malléable. Sa pesanteur spécifique était de 18,3, il était très-dur et grenu. Boussingault avait trouvé sa pesanteur spécifique de 17,7. Les observations qu'il avait faites sur le prétendu carbure de platine, me portèrent à l'examiner à mon tour, et je trouvai que le platine y était

combiné avec une forte dose de silicium ; en sorte qu'en le traitant par l'eau régale, il ne tardait pas à se couvrir d'une croûte d'acide silicique, assez épaisse pour s'opposer à la dissolution du métal. Le platine avait tiré ce silicium des cendres du charbon avec lequel on l'avait chauffé, ainsi que du creuset. Quoiqu'il soit croyable que le platine puisse être combiné avec une certaine quantité de carbone, cependant le composé qu'on a généralement regardé comme un carbure, n'est qu'un siliciure. Boussingault a trouvé que le platine, mêlé avec du charbon exempt de silicium, ne peut pas être fondu.

Alliages de platine. Le platine s'allie facilement à la plupart des métaux. Lorsqu'on emploie les proportions convenables, il s'unit à plusieurs d'entre eux avec un dégagement de lumière souvent très-intense. Fox a trouvé qu'en faisant fondre le platine avec de l'étain, de l'antimoine, du zinc ou du plomb, le mélange s'échauffe jusqu'au rouge blanc complet. Si l'on roule ensemble des feuilles de plomb et de platine, et qu'on les fasse rougir par un bout, la masse s'échauffe au moment de la combinaison, au point d'être lancée de tous côtés.

Le platine a beaucoup d'affinité pour le *potassium*, et se combine avec lui, à une haute température. Lorsqu'on traite l'alliage par l'eau, il s'en détache ces paillettes noires, dont nous avons parlé plus haut, comme étant une combinaison de platine et d'hydrogène.

Le platine, tel qu'on l'obtient par la décomposition du sel ammoniac platinique, s'unit à l'*arsenic* avec dégagement de lumière, et l'alliage entre en fusion. En faisant fondre ensemble 1 partie de platine et 1 d'arsenic, on obtient 1 partie et $\frac{1}{3}$ d'arséniure de platine.

Parties égales de platine et de *molybdène* forment une masse d'un gris clair, douée de l'éclat métallique, aigre et à cassure serrée. Une partie de platine et quatre parties de molybdène donnent un alliage d'un gris bleu, dur, aigre, à cassure grenue.

On obtient avec le *tungstène* une masse métallique, grise et cassante.

Le platine forme avec l'*antimoine* une masse métallique, dure, aigre, dont la cassure est à grain fin; la majeure partie de l'antimoine peut en être chassée par la calcination. Fox a proposé de donner de la cohérence au platine, en le faisant fondre avec de l'antimoine, puis chassant ce dernier, comme il a été dit à l'article de l'or. Le petit culot de platine, qui reste, est ensuite forgé.

L'alliage de platine et d'*iridium* est parfaitement malléable, quand la proportion du dernier métal s'élève tout au plus à un ou deux centièmes; sa dureté est beaucoup plus grande que celle du platine pur, et il résiste mieux que celui-ci à l'action du feu et des réactifs. Cet alliage convient particulièrement pour la confection des ustensiles de chimie. Une plus grande quantité d'iridium rend le platine cassant, de sorte qu'il se gerce sous le choc du marteau; et quand l'alliage contient parties égales des deux métaux, il est tout-à-fait aigre, mais on peut le braser.

Le platine forme avec le *zinc* un mélange gris bleu, très-fusible, qui est si cassant, qu'on peut aisément le réduire en poudre. En l'exposant à une haute température, le zinc est brûlé; cependant, par ce procédé, la totalité de ce métal ne peut pas être séparée du platine, parce que la masse, moins riche en zinc, qui reste, est très-peu fusible.

L'*étain* donne avec le platine un alliage dur, cassant, à gros grain. La présence d'une petite quantité de platine suffit pour diminuer la malléabilité de l'étain.

Le platine se combine très-facilement avec le *plomb :* il suffit de verser du plomb fondu dans un creuset de platine, pour que le plomb dissolve, pendant le refroidissement, une portion considérable du creuset.

Le *bismuth* s'unit aussi au platine, et une partie de ce dernier peut être extrait de l'alliage, au moyen de la liquation.

Le *cuivre* s'allie aisément au platine. A parties égales des deux métaux, l'alliage est d'un rouge clair, et sans ductilité; $\frac{1}{26}$ de platine donne au cuivre une couleur rose et une cassure à grain fin; l'alliage est ductile, et se conserve mieux à l'air que du cuivre pur. D'après Clarke, parties égales de cuivre et de platine donnent un alliage ductile, d'un jaune d'or. Avec 7 parties de platine, 16 de cuivre et 1 de zinc, Cooper a obtenu un alliage jaune d'or. (Voyez l'article du Zinc.)

Parties égales de platine et de *nickel* donnent un alliage fusible, d'un jaune pâle, susceptible d'un beau poli, et possédant la propriété du nickel d'être attiré par l'aimant.

Le *cobalt* forme également un alliage fusible avec le platine.

Le platine forgé n'est pas attaqué par le *mercure;* mais le métal, qui reste après la décomposition du sel double platinique et ammonique, se combine aisément avec le mercure, à une température un peu élevée. La masse s'échauffe, pendant que la combinaison s'opère. L'amalgame est visqueux et mou comme du beurre, mais il durcit peu à peu.

L'*argent* s'unit facilement au platine, et forme avec lui un alliage très-difficile à fondre, beaucoup moins ductile que l'argent, et que l'on peut décomposer en partie par la liquation. Une petite quantité de platine donne plus de solidité à l'argent; mais il suffit d'ajouter à l'argent 7 pour cent de platine, pour le rendre moins ductile et diminuer sa blancheur. Quand la proportion de platine excède 5 pour cent, l'argent soumis à la coupellation éprouve peu de mouvement et n'offre pas le phénomène de la fulguration. En traitant l'alliage de platine et d'argent par l'acide nitrique, la dissolution contient toujours tant de platine, que quand on veut purifier de l'or contenant du platine, on le fait fondre avec de l'argent, parce que le platine se dissout avec l'argent dans l'acide nitrique.

L'inaltérabilité du platine au feu, son insolubilité dans la plupart des acides, la propriété qu'il possède, à

l'état forgé, de ne pas être attaqué par le soufre ou par le mercure, le rendent plus propre qu'aucun autre métal à la fabrication des ustensiles de cuisine et de chimie, surtout à la confection des creusets. Il est un peu cher, mais beaucoup moins que l'or, et vaut, après avoir été travaillé, à peu près autant que quatre fois et demie son poids d'argent contenant un septième de cuivre.

Quand on se sert de vases de platine, il faut prendre les précautions suivantes pour les conserver intacts :

1° Ne pas y traiter des mélanges qui puissent dégager du chlore;

2° Ne pas y fondre de nitre, ni d'alcali caustique, qui, même quand l'air est exclu, font passer le platine à l'état d'oxide platineux, lequel se dissout dans l'alcali et lui donne une teinte verte noirâtre; quand on opère à l'air libre, le platine passe au degré supérieur d'oxidation dont il a été question plus haut;

3° Ne pas y calciner des mélanges qui puissent laisser un résidu de métal ou de phosphore : par exemple, aucun sel métallique à acide végétal, parce qu'alors le platine se combine avec les métaux réduits, et quand on dissout ceux-ci, au moyen des acides, le platine auquel ils sont alliés, se détache en même temps, d'où résulte une fossette dans le creuset;

4° Il faut se garder d'élever la température du creuset jusqu'au rouge blanc, quand on y calcine des oxides métalliques, qui n'ont pas une très-forte affinité pour l'oxigène, comme ceux de plomb, de bismuth, de cuivre, de cobalt, de nickel, d'antimoine : car, quoique ces oxides ne soient pas réductibles par eux-mêmes, ils sont ramenés à l'état métallique pendant leur contact avec le platine qui est au rouge-blanc, et s'allient à la paroi interne du creuset. A la vérité, le métal étranger peut être enlevé par l'action alternée d'une légère chaleur rouge et des acides; mais la paroi interne du creuset a dès lors une porosité telle, qu'on peut le regarder comme perdu.

5° Dans les calcinations fortes et prolongées, il faut préserver le creuset du contact des charbons : sans cette

précaution, le platine se combine sous l'influence simultanée du charbon et des cendres, avec des quantités peu à peu croissantes de silicium, et, après quelques années de service, le creuset commence à devenir cassant et à se gercer.

Les gerçures, dans les creusets de platine, peuvent être bouchées avec de l'or; mais quand on soumet un pareil creuset à une très-forte calcination, l'or entre dans le platine, et la gerçure se rouvre.

On a commencé à faire des ustensiles de cuisine en cuivre, revêtus d'une couche très-légère de platine, à l'instar du *plaited* des Anglais. Cooper a fait voir que le précipité que forme le nitrate mercureux dans une dissolution de platine, donne le plus bel émail noir qu'on puisse produire, lorsqu'après l'avoir séché et débarrassé, par la sublimation, du chlorure mercureux, on le fait fondre avec du strass ou flux ordinaire.

5. *Du palladium.*

Le palladium entre dans le minerai de platine pour une petite quantité, qui varie de $\frac{1}{3}$ à 1 pour cent. Cependant Wollaston l'a trouvé aussi dans un sable de platine du Brésil, à l'état de simple mélange, et constituant un minerai distinct, qui était du palladium natif presque pur, et qui se présentoit sous forme de paillettes métalliques, plus ou moins grandes, ayant une texture rayonnée, dans laquelle les rayons divergens partent d'un des côtés des paillettes. *Benneck* vient de trouver du palladium en petite quantité dans le séléniure de plomb de Filkerode dans le Harz.

Le palladium a été découvert, en 1803, par Wollaston, qui, sans faire connaître son nom, en donna une certaine quantité au marchand de minéraux Forster, à Londres, pour le vendre. Les opinions sur la nature et sur l'origine de ce nouveau métal étaient partagées; cependant on croyait assez généralement qu'il n'était autre chose qu'un produit de la méthode que Mussin-Puschkin avait proposée, pour travailler le platine à l'aide du mercure. Chenevix annonça ensuite qu'il était parvenu à

préparer du palladium, en mêlant des dissolutions de platine et de mercure, y versant du sulfate ferreux, et faisant fondre le mélange précipité. Mais sa méthode ne réussit à nul autre, et on a su depuis qu'il employait de la poudre de charbon et du borax pour faire fondre les précipités, et que ce qu'il regardait comme du palladium, n'était qu'une combinaison de platine avec le silicium et le bore. Enfin, Wollaston fit connaître la méthode suivante pour obtenir ce métal, jusqu'alors problématique : on dissout le sable de platine dans l'eau régale, on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'excès d'acide soit chassé, ou on sature cet excès, avec beaucoup de soin, par de la soude caustique; puis on verse dans la liqueur une dissolution de cyanure mercurique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Il arrive quelquefois que le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps. Le palladium se précipite seul; car aucun des autres métaux ne décompose le sel mercurique. Le précipité est d'un jaune clair, et donne du palladium pur, quand on l'expose à une forte chaleur rouge. Par ce moyen, le sable de platine fournit environ 1/2 pour cent de palladium.

Pour extraire le palladium de la dissolution du minerai de platine (*voyez* page 55), d'où la plus grande partie du platine a été précipitée par le chlorure potassique ou ammonique, on procède comme il suit : on rend cette liqueur acide en y versant de l'acide hydrochlorique, et l'on précipite les métaux qui s'y trouvent dissous, à l'aide du fer ou du zinc pur; le fer reste dans la dissolution. On fait digérer avec de l'acide hydrochlorique, les métaux précipités, on les lave bien, et on les dissout dans l'eau régale. La dissolution renferme alors du platine, de l'iridium, du rhodium, du palladium et du cuivre. On la neutralise, aussi exactement que possible, avec du carbonate sodique; puis on y ajoute du cyanure mercurique. Au bout de quelques momens, il se forme un précipité blanc, de cyanure palladeux, que l'on lave sur un filtre. A l'é-

tat de pureté, le cyanure palladeux est incolore; mais, obtenu comme nous venons de le dire, sa teinte tire ordinairement sur le verdâtre, ce qui provient d'un peu de cuivre, qui s'est précipité avec lui. Pour enlever ce cuivre, qui se trouve aussi dans le précipité obtenu par le procédé de Wollaston, on brûle le cyanure palladeux, on redissout le métal dans l'eau régale, on ajoute à la liqueur du chlorure potassique, une fois et demie le poids du palladium dissous, et on l'évapore à siccité, en y versant sur la fin un peu d'eau régale. Il se forme un chlorure double palladique et potassique, de couleur rouge foncée, qui est insoluble dans l'alcool. On le réduit en poudre fine, et on le lave avec de l'alcool, qui dissout du chlorure double cuivrique et potassique. Pour extraire le palladium du sel double qui reste, on l'expose, dans un creuset de porcelaine, à une très-forte chaleur; ou bien on le mêle avec du sel ammoniac, et alors on le calcine moins fortement. On le lave ensuite avec de l'eau.

Le palladium est presque aussi réfractaire que le platine; mais on peut plus facilement le braser. (*Voyez* le sulfure palladeux.) A l'extérieur, il ressemble parfaitement au platine. Il est très-malléable : à l'état fondu, sa pesanteur spécifique est de 11,3; quand il est laminé, elle est de 11,8. Il a très-peu d'affinité pour l'oxigène, et il ne subit aucune oxidation, même au rouge blanc. A une certaine température, sa surface se ternit, devient bleuâtre, et passe à l'état de sousoxide; mais, à une chaleur plus forte, il est réduit. Il ne s'oxide point au pôle positif de la pile électrique, et en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique, ou hydrochlorique concentré, il est à peine attaqué; cependant il communique à ces acides une couleur plus ou moins rouge. L'acide nitrique le dissout, en prenant une couleur rouge brunâtre; l'acide se convertit en acide nitreux, et l'on ne voit point de gaz nitreux se dégager, à moins qu'on ne chauffe la liqueur, car alors l'acide nitreux est décomposé. L'eau régale dissout le palladium avec faci-

lité. Une dissolution alcoolique d'iode, qu'on fait sécher sur le palladium, le noircit, mais n'attaque pas le platine; ce qui permet de distinguer les deux métaux l'un de l'autre, lorsqu'ils sont travaillés.

Oxides de palladium. Le palladium a beaucoup plus d'affinité pour l'oxigène, que n'en a le platine. Il forme deux oxides bien distincts, et que l'on peut obtenir à l'état isolé. Quand on le fait rougir, et que sa surface devient bleuâtre, il est probable qu'il subit aussi une oxidation. A la vérité, j'ai chauffé du palladium pulvérulent dans le gaz oxigène, jusqu'à ce qu'il devînt bleu, et je n'ai jamais pu apercevoir d'augmentation sensible dans son poids. La teinte bleuâtre ne peut donc provenir que d'une oxidation très-superficielle, qui annonce toutefois l'existence d'un oxide bleu de palladium.

Oxide palladeux. C'est l'oxide de palladium, connu depuis long-temps. On l'obtient en dissolvant le palladium dans l'acide nitrique, évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et calcinant doucement le nitrate. L'oxide reste sous forme d'une masse noire, que les acides dissolvent très-difficilement et avec lenteur. On peut aussi le préparer, en mêlant un sel de palladium avec du carbonate potassique, et chauffant le mélange jusqu'au rouge naissant. Quand on dissout ensuite la masse saline dans l'eau, l'oxide palladeux reste pur. Par la voie humide on obtient de l'*hydrate palladeux*, en précipitant la dissolution d'un sel palladeux par du carbonate potassique ou sodique en excès : il se dégage de l'acide carbonique, et l'hydrate, d'une couleur brunâtre très-foncée, se précipite. A une légère chaleur rouge, il abandonne son eau; mais il n'est réduit que par une calcination violente. On ne peut pas le précipiter par un alcali caustique, parce que le précipité qui se forme est un soussel, et se dissout dans un excès d'alcali, d'où résulte une liqueur incolore. Il est très-difficile d'oxider le palladium par la calcination avec l'hydrate potassique et le nitre; l'oxide qui se forme alors n'est pas au plus haut degré d'oxidation : c'est de l'oxide palladeux.

Celui-ci est composé de 86,94 parties de palladium et 13,06 d'oxigène.

Jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à produire un oxide suspalladeux.

Oxide palladique. On le prépare en prenant du chlorure palladique et potassique sec (car ce sel est décomposé quand on le dissout dans l'eau), et versant dessus une dissolution d'hydrate ou de carbonate potassique, dont on met un excès, avec la précaution de n'en ajouter qu'une petite quantité à la fois, et de bien remuer le mélange. Il se sépare alors un corps brun jaunâtre, composé d'oxide palladique, d'eau et d'alcali. Si l'on verse tout d'un coup un excès d'alcali sur le sel palladique, tout se dissout; mais la dissolution, qui est d'un brun foncé, devient ensuite gélatineuse, et laisse déposer la plus grande partie de l'oxide. L'alcali ne peut pas être extrait de cette combinaison par le lavage, et les acides, qui l'enlèvent, dissolvent en même temps l'oxide. Si l'on fait bouillir la dissolution alcaline du chlorure palladique, tout l'oxide palladique se précipite; le précipité ne contient point d'eau, mais l'oxide palladique y est combiné avec de l'alcali. L'hydrate brun a, lorsqu'il est sec, une couleur jaune brunâtre foncée, semblable à celle de la terre de Cologne. Lavé à l'eau bouillante, il perd en grande partie son eau et devient noir. Quand on chauffe l'hydrate sec dans des vases distillatoires, il se décompose avec une telle violence, et l'eau se dégage si rapidement avec la moitié de l'oxigène, que le résidu est jeté hors du vase. L'oxide, qui ne contient point d'eau combinée, abandonne tranquillement du gaz oxigène. L'oxide palladique, malgré la potasse qu'il renferme, se dissout très-difficilement dans les oxacides; les dissolutions sont jaunes. Avec l'acide hydrochlorique étendu il dégage du chlore, tandis qu'avec l'acide hydrochlorique concentré il repasse à l'état de chlorure palladique et potassique.

L'oxide palladique est formé de 76,90 parties de métal et 23,10 d'oxigène; c'est-à-dire que le palladium

y est combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans l'oxide palladeux.

Sulfure palladeux. Le palladium s'unit facilement au soufre et avec dégagement de lumière. Le résultat de la combinaison est une masse fusible, d'un blanc gris, brillante et aigre. Quand on la grille, elle se décompose très-lentement, et donne une poudre rouge brunâtre, qui paraît être de l'oxide palladeux en combinaison avec l'acide sulfurique, qui se dissout facilement dans l'acide hydrochlorique, et qui se réduit lorsqu'on la calcine fortement. Wollaston a fait fondre du sulfure palladeux avec du borax, pour rendre le palladium cohérent sans le fondre; le soufre fut chassé, et le métal restant put ensuite être forgé et laminé. Par la voie humide, on obtient du sulfure palladeux, en faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans une dissolution de palladium. Il est d'un brun foncé.

Le sulfure palladeux est composé de 76,80 parties de métal et 23,20 de soufre.

On n'a point encore examiné s'il existe un sulfure palladique. On l'obtiendrait par la décomposition du chlorure palladique et potassique sec, que l'on introduirait par petites portions dans la dissolution d'un sulfhydrate. Le gaz sulfide hydrique seul commence par réduire le sel à l'état de chlorure palladeux, en laissant déposer du soufre.

Phosphure de palladium. Le phosphore forme avec le palladium une combinaison fusible.

Carbure de palladium. On ne peut pas obtenir ce composé en chauffant un mélange de charbon et de palladium, quoique le carbone ait beaucoup d'affinité pour ce métal. Wœhler a découvert, que quand on tient une feuille de palladium dans la flamme d'une lampe alcoolique, ou qu'on l'y place debout, le métal se couvre de suie, quoique l'alcool n'en dépose point sur d'autres corps. Si on laisse le palladium plus long-temps dans la flamme, on voit croître sur ses faces des masses de charbon, semblables aux champignons qui se forment souvent à la mèche des chandelles allumées. Si l'on en-

lève une de ces excroissances charbonneuses, et qu'on la brûle, elle laisse un squelette très-fin de palladium. L'endroit où elle était posée est inégal, et la feuille entière de palladium se trouve tellement carburée, qu'on ne peut plus la ployer, et qu'au moindre effort elle se brise en travers. Si l'on prend du palladium dans l'état poreux où il se trouve, quand on réduit du sel ammoniac palladique par la chaleur, et qu'on le mette encore rouge sur la mèche d'une lampe à esprit de vin non allumée, il ne tarde pas à se couvrir d'une masse charbonneuse d'un volume beaucoup plus grand que le sien, qui, tant qu'on la laisse en place, se maintient à la chaleur rouge, et répand des vapeurs d'acide pyroacétique. Cette masse charbonneuse toute entière contient du palladium, et quand on en brûle une petite quantité, prise même à la surface extrême, il reste du palladium après la combustion. La propriété de précipiter du charbon de la flamme, et de se combiner avec lui, est particulière au palladium comme à l'iridium. Cependant le platine et le fer paraissent aussi en jouir, quoiqu'à un très-faible degré.

Alliages de palladium. Le palladium forme des alliages, pour la plupart cassans, avec l'*arsenic*, le *fer*, le *bismuth*, le *plomb*, l'*étain*, le *cuivre*, l'*argent*, le *platine* et l'*or*. L'alliage de *nickel* et de palladium est ductile. Avec le *mercure*, il produit un amalgame liquide, qu'on obtient, quand on agite une grande quantité de ce métal dans une dissolution de palladium. Mais si le palladium, précipité par le mercure, est en excès, on obtient une poudre métallique noire, formée de 48,7 parties de mercure et 51,3 de palladium; le mercure ne peut être chassé de cette combinaison que par une calcination prolongée au rouge blanc.

On a proposé d'employer le palladium pour les instrumens d'astronomie et de mathématiques, qui exigent une graduation exacte et délicate. Dans ce cas, il faut, pour mieux voir, se servir d'un métal blanc : l'argent ne laisse rien à désirer sous le rapport de la couleur; mais, au bout de quelque temps, il est terni par les exhalaisons sulfureuses très-souvent répandues dans l'air,

devient jaune, et à la fin noir. Le palladium, au contraire, ne subit point d'altération, et on s'en est servi avec beaucoup d'avantage pour la confection du célèbre cercle mural de l'observatoire de Greenwich, en Angleterre.

6. *Du rhodium.*

Ce métal a été découvert, en 1803, par Wollaston. On le trouve dans le minerai de platine. Wollaston en a obtenu $\frac{4}{10}$ pour cent du platine du Brésil. Le minerai de platine d'Antioquia, dans la Colombie, près Barbacoas surtout, contient un peu plus de 3 pour cent de rhodium.

En parlant du palladium, j'ai dit qu'on précipitait ce métal, au moyen du cyanure mercurique, de la dissolution restante du minerai de platine. On verse un peu d'acide hydrochlorique dans la liqueur d'où le palladium a été précipité, et on l'évapore à siccité. L'acide hydrochlorique chasse l'acide hydrocyanique du cyanure mercurique, qui a été mis en excès, et transforme le cyanure en chlorure. Le sel desséché est réduit en poudre très-fine, et lavé avec de l'alcool à 0,837. Ce dissolvant s'empare des chlorures doubles que forme le sodium avec le platine, l'iridium, le cuivre et le mercure, et ne dissout point le chlorure double rhodique et sodique, qui reste sous forme d'une poudre d'un beau rouge foncé. On lave ce sel avec de l'alcool, puis on l'expose à une calcination forte et prolongée, pour en extraire le rhodium. Mais le meilleur moyen, pour réduire le rhodium, consiste à chauffer doucement le chlorure double dans un courant de gaz hydrogène, et à dissoudre ensuite le chlorure sodique dans l'eau.

Il existe encore une autre méthode pour séparer le rhodium des métaux qui se trouvent mêlés avec lui dans cette masse saline : je vais la décrire, non parce qu'elle est préférable à celle dont j'ai déjà parlé, mais parce qu'il y a des cas dans lesquels son emploi peut présenter de l'avantage. On mêle le sel sec avec une fois et demie

son poids de carbonate potassique, et on calcine. le mélange. Le résidu est traité par l'eau, qui n'attaque pas les oxides métalliques. On dissout l'oxide cuivrique à l'aide de l'acide hydrochlorique. Le nouveau résidu est mêlé soigneusement avec 5 fois son poids de bisulfate potassique anhydre, puis fondu. On tient la masse à l'état de fusion rouge, dans un creuset de platine bien couvert, jusqu'à ce que, en enlevant le couvercle, on s'aperçoive que le sel est prêt à se figer. L'oxide rhodique se dissout dans le bisulfate, effet qui a lieu tout aussi bien, sinon mieux, quand les métaux ont été réduits auparavant. On traite la masse saline par l'eau bouillante, et on reprend le résidu par le bisulfate potassique; ce que l'on répète aussi long-temps, que le bisulfate se colore pendant la calcination. On verse un excès de carbonate potassique dans les dissolutions acides, on évapore la masse jusqu'à siccité, et on calcine le résidu. L'eau qu'on verse ensuite dessus, ne dissout pas l'oxide rhodique, que l'on réduit au moyen du gaz hydrogène, ou en le chauffant jusqu'au rouge blanc.

Extérieurement le rhodium ressemble assez au platine. La chaleur que nous pouvons produire dans nos fourneaux n'est pas suffisante pour le fondre. Ne pouvant être brasé, on ne parvient à lui donner de la cohérence, qu'en calcinant du sulfure ou de l'arséniure de rhodium fondu, dans un vase ouvert et au rouge blanc, jusqu'à ce qu'il ne retienne plus de soufre ou d'arsenic. On obtient alors un seul culot, un peu bulleux, ayant la couleur et l'éclat de l'argent. D'après Wollaston, la pesanteur spécifique du rhodium est d'environ 11. Il est cassant et très-dur; on peut le réduire en poudre. Par la voie humide, il est insoluble dans les acides: mais quand on le fait fondre avec certains métaux, par exemple, avec du platine, du cuivre, du bismuth ou du plomb, et qu'on traite l'alliage par l'eau régale, il s'y dissout en même temps que ces métaux. Après avoir été allié à l'or ou à l'argent, il ne se dissout pas, lorsqu'on fait dissoudre l'autre métal. On le rend très-soluble, en le mêlant, à

l'état de poudre fine, avec du chlorure potassique ou sodique, et chauffant le mélange dans un courant de gaz chlore, jusqu'au rouge naissant. Il se forme alors un sel double très-soluble dans l'eau. Les dissolutions du rhodium ont une belle couleur rouge, et c'est de là que le métal tire son nom. Par la voie sèche, il se dissout, comme on l'a déjà vu, dans le bisulfate potassique; pendant que la réaction a lieu, il se dégage du gaz acide sulfureux.

Oxides de rhodium. Le rhodium a bien plus d'affinité pour l'oxigène que les métaux précédens de cette section. Il s'oxide, dès qu'on le fait rougir, et surtout quand on le chauffe, à l'état de poudre fine, dans des vases ouverts, jusqu'au rouge cerise. Il paraît avoir deux oxides : l'oxide rhodeux et l'oxide rhodique, dont le premier n'a pas encore été isolé. Je ne décrirai donc que l'oxide rhodique.

Oxide rhodique. On peut le préparer par la voie humide et par la voie sèche. Par la voie sèche, on l'obtient en chauffant jusqu'au rouge, dans un creuset d'argent, de la poudre de rhodium avec de la potasse caustique et un peu de nitre. Le métal se gonfle, et devient d'un brun café : c'est alors une combinaison d'oxide rhodique et de potasse. On enlève par l'eau l'excès d'alcali et de nitre, on lave bien l'oxide, et on le met digérer dans l'acide hydrochlorique. Au commencement, il se dégage un peu de chlore, qui paraît provenir d'un résidu d'acide nitrique ; l'oxide change peu à peu d'aspect, à mesure que l'acide dissout la potasse. En le lavant pendant long-temps avec de l'eau bouillante, il subit le même changement. Le résidu est de l'*hydrate rhodique*, dont la couleur est d'un gris tirant sur le vert, et qui est insoluble dans les acides.

Pour extraire l'hydrate rhodique du chlorure double rhodique et potassique ou sodique, il faut verser un excès de carbonate potassique ou sodique dans la dissolution d'un de ces sels, et évaporer le mélange. La liqueur ne se trouble pas au moment où l'on mêle les deux dis-

solutions, mais, pendant l'évaporation, la masse entière se prend en gelée. On reçoit l'hydrate sur un filtre, et on le lave bien. Sa couleur est sale, et d'un gris verdâtre tirant sur le jaune. La liqueur contient quelquefois un peu d'oxide en dissolution, et alors elle a une teinte verdâtre. L'hydrate ainsi obtenu contient de l'alcali, que l'eau ne lui enlève point. Les acides dissolvent peu à peu l'hydrate et l'alcali, en prenant une couleur jaune et en donnant naissance à des sels doubles. La dissolution dans l'acide hydrochlorique est également jaune, et ne prend la couleur rouge du chlorure double que par une forte concentration, ou par la dessiccation.

En versant un excès d'ammoniaque dans la dissolution d'un sel rhodique, il ne se précipite d'abord rien. La couleur de la dissolution pâlit peu à peu, et devient enfin d'un jaune pâle, tandis qu'il se forme un précipité d'une belle couleur citrine. Ce précipité est composé d'oxide rhodique, d'ammoniaque et d'eau. La dissolution jaune contient un soussel. Après avoir été séchée, la combinaison d'oxide rhodique et d'ammoniaque est d'un jaune pâle et pulvérulente; quand on la chauffe dans une cornue, elle donne de l'eau et du gaz nitrogène sans aucune décrépitation, et laisse du rhodium métallique. Les acides agissent sur elle de la même manière que sur le composé d'oxide rhodique et de potasse.

L'oxide rhodique forme avec les acides, des sels dont les dissolutions sont jaunes ou d'un jaune brunâtre. Il est formé de 81,28 parties de métal et 18,72 d'oxigène; l'hydrate rhodique renferme 6,6 pour cent d'eau, dont l'oxigène est le tiers de celui de l'oxide rhodique.

L'oxide rhodique se combine en plusieurs proportions avec l'oxide rhodeux. Quand on expose le rhodium pulvérulent à l'action de la chaleur rouge, son poids augmente très-rapidement de 15 $\frac{1}{3}$ pour cent, et il paraît que la poudre noire, qui se forme dans ce cas, est de l'oxide rhodeux. Si l'on continue à faire rougir cet oxide, son poids s'accroît peu à peu, mais lentement, jusqu'à ce que le poids du métal soit augmenté de 18,4 pour

cent, proportion qu'il n'excède pas. Si la composition de l'oxide rhodeux est telle que je viens de le dire, l'oxigène qu'il contient est à celui de l'oxide rhodique, comme 2 : 3; et alors l'oxide produit par la calcination est une combinaison d'oxide rhodeux et d'oxide rhodique dans une proportion telle, que tous deux contiennent la même quantité d'oxigène. Il arrive assez souvent que les métaux se convertissent, par la calcination, en des composés de deux oxides dans des proportions définies. En faisant l'histoire du fer, j'entrerai dans quelques détails sur ce genre de combinaisons.

Quand on mêle un chlorure double de rhodium avec du carbonate potassique sec, et qu'on chauffe le mélange, la potasse abandonne l'acide carbonique et une partie de son oxigène, sans qu'aucune portion du rhodium soit réduite; on obtient dans ce cas des combinaisons d'oxide rhodeux et d'oxide rhodique.

Si l'on décompose, par une dissolution bouillante de potasse caustique, le chlorure de rhodium rose, insoluble dans l'eau (on le prépare en chauffant du rhodium en poudre dans un courant de gaz chlore), on obtient encore une autre combinaison d'oxide rhodique et d'oxide rhodeux. C'est une masse gélatineuse, contenant de l'eau; sa couleur est composée de jaune, de brun et de gris; quand on la traite par l'acide hydrochlorique, celui-ci dissout l'oxide rhodique, et forme avec l'oxide rhodeux un chlorure rhodeux insoluble. Dans cet oxide double, les deux oxides contiennent la même quantité de rhodium; mais l'oxide rhodique y est combiné avec une fois et demie autant d'oxigène que l'oxide rhodeux.

Les combinaisons du rhodium que nous connaissons jusqu'à présent, ne sont pas isomorphes avec celles du platine; mais aussi le platine ne forme aucune combinaison, qui leur soit correspondante ou proportionnelle. Il n'est donc point impossible que le rhodium et le platine appartiennent à la même série de corps isomorphes. L'oxide rhodique devrait, à proprement parler, être ap-

pelé oxide sesquirhodeux; mais il est étonnant combien cet oxide et les chlorures correspondans ressemblent aux oxides et aux chlorures susosmiques et susiridiques. D'un autre côté, si la composition de l'oxide rhodique était proportionnelle à celle de ces corps, il serait singulier que les degrés inférieurs de combinaison ne puissent point être produits.

Sulfure de rhodium. On peut le préparer par la voie sèche et par la voie humide. Par la voie sèche, on l'obtient en chauffant ensemble du rhodium et du soufre, d'où résulte une combinaison qui fond à une très-haute température, par exemple, au feu de forge. On peut aussi l'obtenir en chauffant le chlorure rhodique et ammonique avec du soufre. Ce sulfure est d'un bleu gris, et doué de l'aspect métallique; d'après Vauquelin, il contient 25 parties de soufre sur 100 de rhodium. Wollaston se servait de sulfure de rhodium pour obtenir le métal en masse cohérente; il le réduisait par la fusion en un culot, et brûlait ensuite le soufre à l'air libre.

Pour préparer le sulfure de rhodium par la voie humide, il faut mêler la dissolution du sel double rouge avec la dissolution d'un sulfure à métal alcalin. D'abord il ne se précipite rien; mais, en chauffant, il se dépose une poudre d'un brun foncé, qui devient noire et acide par la dessiccation, ainsi qu'il arrive au sulfure platinique.

Alliages de rhodium. Le rhodium se combine, par la fusion, avec l'*arsenic*. Ce dernier peut ensuite être chassé par la chaleur, et laisse le rhodium sous forme d'un globule cohérent.

Le rhodium se combine avec presque tous les métaux auxquels on a essayé de l'allier. J'ai déjà dit que quelques-uns de ces alliages se dissolvent totalement dans l'eau régale, tandis que d'autres ne cèdent à ce dissolvant que le métal uni au rhodium.

On n'a pas encore pu combiner le rhodium avec le mercure.

Quand on le fait fondre avec 3 à 6 parties d'or ou d'argent, il altère peu l'aspect de ces métaux. Mais il

les rend moins fusibles, et leur surface se couvre, pendant le refroidissement, d'oxide rhodique.

On a trouvé qu'une très-petite quantité de rhodium, ajoutée à l'acier, améliorait les qualités de ce dernier, et Wollaston s'est servi du rhodium, en raison de sa dureté et de son inaltérabilité par la voie humide, pour fabriquer des plumes métalliques. Ces plumes sont faites de deux lamelles élastiques d'or et d'argent, réunies en un angle obtus par le côté plus long, et soudées ensemble, de manière à ne laisser que la longueur nécessaire pour la fente; on les taille alors en pointe, et l'on soude à l'extrémité pointue de chaque lamelle un petit bouton de rhodium, qui s'oppose à l'usure rapide à laquelle sont sujettes les plumes fabriquées avec les métaux nobles.

7. *De l'argent.*

L'argent se trouve à l'état métallique, tantôt assez pur et cristallisé, ou sous forme de végétations, tantôt combiné avec l'or, l'antimoine, l'arsenic ou le mercure; mais le plus souvent, il est à l'état de sulfure, soit seul, soit mêlé avec d'autres sulfures, tels que ceux de cuivre, de plomb et d'antimoine. Rarement on le rencontre à l'état de chlorure.

La manière de l'extraire de ses minerais varie suivant leur composition. Le minerai d'argent le plus répandu est le sulfure de plomb (galène), qui contient un peu de sulfure d'argent en mélange. La quantité d'argent s'élève rarement au-delà de 8 onces par quintal, et ordinairement elle est d'une à trois onces.

Pour extraire l'argent de la galène, on bocarde la mine, et, par le moyen du lavage, on sépare les parties les plus légères, qui sont de la roche pulvérisée, du minerai de plomb, qui est plus pesant. On fait sécher celui-ci, on le grille dans des fourneaux particuliers, de manière à brûler le soufre, et on fait fondre avec du charbon, la masse grillée. On obtient, avec les scories, du plomb argentifère, qui se rassemble sur le sol du

fourneau. On fond ensuite ce plomb dans un fourneau très-plat, appelé fourneau de coupellation, qui a la forme d'un grand plat, et qui est fait avec de la cendre de bois lessivée. Quand le métal fondu est arrivé au rouge, on met en mouvement deux soufflets, qui poussent l'air à la surface du métal, de manière que le plomb est oxidé. Il se forme d'abord une croûte d'oxide peu fusible, que l'on enlève deux ou trois fois; ensuite il se produit de l'oxide plombique fusible ou *litharge*, que l'on fait écouler par une cavité pratiquée sur le côté du fourneau, vis-à-vis la tuyère des soufflets, de sorte que le courant d'air pousse l'oxide plombique vers cette cavité. Un ouvrier est occupé sans cesse à écarter l'oxide plombique qui se solidifie, afin que l'oxide fondu puisse s'écouler; car l'opération s'arrête, dès que la surface du métal est couverte. Le but de cette opération est de brûler, en même temps que le plomb, les métaux susceptibles de s'oxider, et qui consistent ordinairement en un peu de cuivre, de fer et de zinc; après quoi, il reste enfin de l'argent presque pur. Cependant il a besoin d'être refondu dans un fourneau semblable au précédent, mais plus petit, qu'on appelle *test*. Ce fourneau est formé de cendres de menu bois bien lavées et tassées dans un anneau de fer; il ressemble à un grand plat dont le fond est épais, et qui a très-peu de profondeur. La masse y est tenue à une chaleur plus intense que la première fois, parce que l'argent qui contient moins de plomb, est plus difficile à fondre. Toute la litharge qui se forme, est absorbée par le test, et vers la fin de l'opération, la surface du métal prend les couleurs de l'arc-en-ciel, puis devient tout-à-coup claire et miroitante. Ce phénomène, connu sous le nom de *fulguration* ou *éclair de l'argent*, annonce que tout le plomb est brûlé, et qu'il ne reste plus que de l'argent.

Quand l'argent qu'on exploite n'est pas à l'état de mélange avec la galène, on emploie un autre procédé d'extraction, c'est-à-dire l'*amalgamation*. Ce procédé est suivi, tant en Amérique qu'à Freyberg en Saxe.

pour extraire l'argent des minerais qui contiennent de l'arsenic, du nickel, du cobalt, du fer et du cuivre, mais qui ne renferment point de plomb, ou n'en renferment que très-peu. On cherche d'abord combien le minerai contient d'argent, puis on mêle des minerais de différente richesse, dans des proportions telles, que l'ensemble contienne 3 onces $\frac{3}{4}$ à 4 onces d'argent par quintal. (Quand les proportions sont autres, il est impossible d'extraire tout l'argent.) Si le minerai ne contient point de pyrite, il faut en ajouter. On réduit le tout en poudre très-fine, on mêle celle-ci avec 8 à 9 pour cent de sel marin, et on grille le mélange dans un fourneau à réverbère, en le remuant souvent. Il se forme de l'acide sulfurique, qui décompose le sel marin; une partie du chlore de celui-ci forme, avec l'argent, du chlorure argentique; une autre s'échappe en combinaison avec le fer et le soufre. Le grillage étant terminé, on retire du fourneau la masse agglomérée, on la réduit dans un moulin, en poudre fine, on mêle celle-ci dans des tonnes avec de l'eau, et l'on y ajoute des morceaux de fer et du mercure. Les tonnes sont tournées sur leurs axes au moyen d'une roue hydraulique, ou bien on fait jouer une espèce d'agitateur dans leur intérieur. Pendant ce mouvement, le chlorure argentique est réduit par le fer, et le mercure s'empare de l'argent mis en liberté, et forme avec lui un mélange liquide, appelé *amalgame*. Tant que la décomposition continue, on remarque qu'en été le contenu des tonnes est plus chaud de quelques degrés, que l'air ambiant. On soutire l'amalgame, et on le presse dans des peaux peu épaisses, qui laissent passer le mercure excédant et retiennent un composé solide de mercure et d'argent. Ce composé est distillé, *per descensum*, dans un appareil particulier, qui permet de recueillir le mercure sous l'eau, tandis que l'argent reste sous forme d'un gâteau poreux. Cette opération, qui paraît compliquée, est cependant fort simple, et elle a été portée en Saxe à un tel degré de perfection, qu'on n'y perd pas un

demi pour cent de mercure par an, et que l'argent est complètement extrait.

L'argent obtenu en grand est assez pur; mais, pour l'avoir à l'état de pureté chimique, il faut le soumettre à l'opération suivante. On le dissout dans l'acide nitrique pur, on filtre la dissolution, et on y verse une dissolution filtrée et chaude de sel marin, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. Le précipité est du chlorure argentique; les autres sels métalliques restent dans la dissolution. On lave bien le chlorure avec de l'eau bouillante, et on le sèche. Pour en extraire l'argent, on fait fondre, dans un creuset, deux fois autant de potasse, et quand elle est devenue liquide, on y jette peu à peu le sel argentique, qui se réduit en donnant naissance à un dégagement d'oxigène et de gaz acide carbonique. Tout le chlorure ayant été introduit dans le creuset, on augmente la chaleur jusqu'au point nécessaire pour fondre l'argent, que l'on trouve, après le refroidissement de la masse, au fond du creuset, réuni en un culot. Si l'on mêle immédiatement le sel argentique avec la potasse, et qu'ensuite on les fasse fondre ensemble, il se produit, pendant la décomposition du mélange, une effervescence qui occasionne la perte de beaucoup d'argent, lancé sur les parois du creuset; il peut se faire aussi que la potasse fondue passe par-dessus les bords du creuset.

L'argent pur est le plus blanc de tous les métaux, et celui qui est susceptible du plus beau poli. Il est plus dur que l'or, mais plus mou que le cuivre, et après l'or, il est plus ductile qu'aucun autre métal; un grain d'argent peut être tiré en un fil long de quatre cents pieds. Un fil du diamètre de 0,3 ligne, porte, suivant Sickingen, un poids de 20 livres et 11 onces avant de se rompre. L'argent entre en fusion à une chaleur moins forte que l'or et le cuivre, environ à + 540 degrés. A une température très-élevée, par exemple, au foyer d'un miroir ardent, il entre en ébullition et se volatilise. Ajoutons toutefois, que l'argent poli ne fond pas au foyer

d'un miroir ardent, même à une température où le platine entre en fusion, parce que sa surface lisse renvoie les rayons lumineux sans les décomposer. Quand de l'argent parfaitement pur, qui a été fondu, reprend la forme solide, il se produit une sorte de végétation à sa surface, et parfois une petite portion d'argent est projetée au loin; on dit alors qu'il *roche*. Pendant longtemps la cause de ce phénomène était inconnue ; mais dernièrement *Lucas* a fait voir qu'il provient de ce que l'argent absorbe, en fondant, un peu d'oxigène, qui se dégage au moment de sa solidification. Lucas a prouvé qu'il en est ainsi : 1° Parce que, quand on verse quelques livres d'argent fondu, dans de l'eau sous une cloche de verre, qui est remplie d'eau, le métal dégage, en se figeant, une petite quantité d'air, qui est de l'oxigène presque pur; 2° parce que l'argent fondu ne roche pas, quand on le couvre de charbon en poudre, peu d'instans avant qu'il ne se solidifie, et sa surface, au lieu de rocher, se couvre de réseaux cristallins très-fins. Il suffit que l'argent contienne un à deux pour cent de cuivre, pour l'empêcher d'absorber l'oxigène, et par conséquent de rocher.

Lorsqu'on laisse refroidir l'argent avec lenteur, il forme quelquefois des cristaux assez gros, qui sont des pyramides à quatre pans, ou des octaèdres réguliers. En réduisant l'argent au moyen de la pile, il cristallise, tantôt en paillettes, tantôt en cubes à arêtes tronquées. La pesanteur spécifique de ce métal varie entre 10,474 et 10,542.

Il a peu d'affinité pour l'oxigène, et seul, il ne peut être oxidé à aucune température, ni par l'air, ni par l'eau. Cependant il est des circonstances où on parvient à l'oxider, à l'aide de très-hautes températures, par exemple, quand on décharge une forte batterie galvanique avec une feuille très-mince d'argent, ou qu'après avoir placé de l'argent sur un charbon rouge, on l'expose à un courant de gaz oxigène; dans ce dernier cas, l'argent brûle, d'après Vauquelin, avec une flamme co-

nique, dont la base est jaune, le milieu pourpre et le sommet bleu. Si l'on recueille la fumée qui se dégage pendant l'expérience, on trouve, en l'examinant, qu'elle consiste en oxide argentique. En mêlant ce métal avec des corps qui, à une température élevée, ont de l'affinité pour l'oxide argentique, on parvient quelquefois à oxider une petite quantité d'argent à la chaleur nécessaire pour le fondre; il se forme alors un verre jaune. L'acide nitrique est le meilleur dissolvant de l'argent. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide de la chaleur; l'acide hydrochlorique concentré l'attaque très-peu: cependant quand on le fait digérer pendant quelque temps avec cet acide, sa surface se couvre de chlorure argentique. A l'exception de l'or, l'argent, chauffé au rouge, résiste mieux que tout autre métal à l'action du nitre et des alcalis caustiques. Aussi se sert-on de creusets en argent pur, toutes les fois qu'il s'agit de fondre un corps à l'aide d'un alcali; car les creusets de platine, qui d'ailleurs résistent si bien aux acides et à la plus forte chaleur, sont dissous et détruits par les alcalis caustiques.

Oxides d'argent. Jusqu'à présent nous ne connaissons à l'argent que deux degrés d'oxidation : l'oxide argentique, et le suroxide d'argent (1).

Oxide argentique. On l'obtient en dissolvant l'argent dans l'acide nitrique, et précipitant la dissolution

---

(1) Faraday prétend que l'argent a encore un degré d'oxidation moins élevé que celui qui forme la base des sels argentiques. D'après ses expériences, on l'obtient en dissolvant l'oxide argentique dans l'ammoniaque caustique. Par la filtration, on sépare la dissolution de la partie non dissoute, qui est de l'argent fulminant, et on l'évapore à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'ammoniaque soit volatilisée : l'oxide reste alors sous forme d'une poudre grise et brillante. Suivant Faraday, il se dégagerait du gaz nitrogène pendant la formation de cet oxide, et celui-ci contiendrait les 2/3 de l'oxigène, qui entre dans la composition de l'oxide argentique. Mais comme Faraday dit que le sel ammoniac, versé dans la liqueur ammoniacale, en précipite du

par la potasse caustique ou par l'eau de chaux. Il a une couleur grise brunâtre, qui devient plus foncée par la dessiccation. D'après Thénard et Gay-Lussac, il ne renferme point d'eau, et ne forme par conséquent point d'hydrate. Sa pesanteur spécifique est de 7,143, suivant Herapath. Exposé au soleil, il dégage une certaine quantité de gaz oxigène, et produit une poudre noire. On n'a point encore examiné si cette poudre est un sousoxide, ou de l'argent réduit. L'oxide argentique est une base énergique; il est légèrement soluble dans l'eau pure, exempte de sel, réagit comme les alcalis sur le papier de tournesol rougi, et déplace, de leurs combinaisons avec les alcalis, une portion des acides, avec lesquels il forme des composés insolubles. Il n'est pas dissous par les dissolutions d'hydrate potassique ou sodique.

Il se combine avec l'ammoniaque caustique, et produit ainsi un corps appelé *argent fulminant*, très-dangereux par la violence avec laquelle il fait explosion. Il a été découvert, en 1788, par Berthollet. On l'obtient en précipitant le nitrate argentique par l'eau de chaux, lavant l'oxide sur un filtre, et l'étendant sur du papier gris, afin de lui enlever autant d'eau que possible. On verse ensuite de l'ammoniaque caustique sur l'oxide encore humide, on laisse les deux corps en contact pendant quelques heures; on décante le liquide, et on transporte la poudre noire, avec précaution et par petites quantités, sur du papier gris. Cette poudre noire est l'argent fulminant. Un moyen beaucoup plus expéditif, pour le préparer, consiste à dissoudre un sel argentique dans de l'ammoniaque caustique, et à précipiter la liqueur par l'hydrate potassique, dont on met un léger excès.

---

chlorure argentique ordinaire, tandis qu'on a trouvé généralement que la dissolution ammoniacale donne, par l'évaporation, de petits cristaux d'argent fulminant, les données, relativement à cet oxide, réclament un examen approfondi, avant d'être adoptées comme exactes.

Si l'on comprime l'argent fulminant avec un corps dur, pendant qu'il est encore humide, il fait explosion avec une violence sans exemple, et quand il est sec, il suffit quelquefois de le toucher avec une plume pour qu'il fulmine. Je dois dire aux jeunes lecteurs, dont la curiosité pourrait être piquée par les effets si violens de cette préparation, qu'elle a causé des malheurs, même entre les mains de chimistes expérimentés et prudens. On risquerait sa vie, si l'on essayait de l'introduire dans un flacon de verre. La liqueur décantée de dessus l'argent fulminant, contient une dissolution de ce corps dans l'ammoniaque caustique. Il s'en décompose un peu pendant l'évaporation : de l'argent est réduit, du gaz nitrogène se dégage, et, pendant que l'ammoniaque se volatilise, il se dépose de petits cristaux brillans et opaques, qui, lorsqu'on les touche avec un corps dur, même au milieu de la liqueur, font explosion, brisent le vase, et lancent le liquide de tous côtés. La cause de cette explosion est facile à concevoir; elle tient à la production subite d'eau et de gaz nitrogène, au moment où l'oxide est réduit par l'ammoniaque. Mais il est assez singulier que des causes si faibles soient capables de vaincre les affinités, qui avaient donné naissance à l'argent fulminant. Cependant on peut admettre que le développement de l'affinité plus puissante est si proche, que la moindre circonstance suffit, pour donner la prépondérance à l'affinité de l'hydrogène contenu dans l'ammoniaque, pour l'oxigène de l'oxide argentique. Tant que l'argent fulminant se trouve à l'état de dissolution, il se décompose plus lentement, et on peut le faire bouillir, sans qu'il fasse explosion; mais, dès qu'il a pris la forme solide, le choc le plus faible suffit pour le détruire.

D'après Buchholz, l'oxide argentique se dissout en très-petite quantité dans l'eau de baryte.

Frick dit que, par le procédé suivant, on peut se procurer un pourpre d'argent, analogue au pourpre d'or. On prend une partie (par exemple, une demi-once)

d'acide nitrique pur (exempt d'acide nitreux), et on l'étend jusqu'à ce que sa pesanteur spécifique soit de 1,10, puis on y ajoute encore six parties d'eau; on introduit dans cet acide de l'étain coupé en fils déliés, environ $\frac{1}{5}$ du poids de l'acide à 1,10. Le tout est entouré d'un mélange réfrigérant, et remué d'heure en heure. Après vingt-quatre heures, on a une dissolution étendue de nitrate stanneux. Cette liqueur doit être limpide; si elle se trouble, c'est une preuve qu'on ne l'a pas tenue assez froide, et on ne peut pas s'en servir. La liqueur limpide est étendue de 18 fois son volume d'eau distillée. Alors on prend une quantité d'argent égale à 0,004 du poids de l'acide employé d'abord, on le dissout dans de l'acide nitrique, on évapore l'acide excédant, et on dissout le sel dans 7 parties d'eau. On mêle 0,024 partie d'acide sulfurique pur avec 1,66 partie d'eau. Tout étant ainsi préparé, on verse la dissolution d'argent dans celle d'étain, on remue le mélange, et on l'abandonne au repos. Peu à peu la liqueur devient d'un brun pourpre foncé, et quand elle n'acquiert plus d'intensité, on y ajoute l'acide sulfurique, qui l'éclaircit : sans ce dernier, elle se décolorerait peu à peu. On reçoit le pourpre sur un filtre. Sa couleur change facilement. On ne peut point s'en servir pour colorer les flux. La nature de ce précipité n'est pas encore connue.

L'oxide argentique se dissout, par la fusion, dans les flux vitreux, et les colore en jaune. Pour préparer avec cet oxide un émail jaune, il faut procéder comme il suit. On prend trois parties de verre de plomb et une partie de flint-glass grossièrement pulvérisé, on verse sur le mélange une dissolution de $\frac{1}{5}$ d'argent dans l'acide nitrique, on évapore le tout, en le remuant souvent, et ayant soin de le garantir de la poussière. La masse desséchée est fondue et versée hors du creuset; après le refroidissement, on la réduit en poudre fine, et on s'en sert pour peindre sur émail. Quand la peinture, appliquée sur l'émail, est fondue, on l'expose, pendant qu'elle est encore rouge, à la fumée de végétaux enflammés, qui fait paraître la belle couleur jaune.

L'oxide argentique est formé de 93,11 parties d'argent et 6,89 d'oxigène, ou 100 parties de métal y sont combinées avec 7,399 d'oxigène.

2° *Suroxide d'argent.* Il a été découvert par Ritter. Il se dépose sur le conducteur positif de la pile, quand on décharge celle-ci à travers une faible dissolution d'argent. D'après Ritter, il cristallise en aiguilles longues de 3 à 4 lignes, douées de l'éclat métallique et entrecroisées; suivant Grotthuss, il forme des tétraèdres. Traité par l'acide hydrochlorique, il dégage du gaz chlore, et se transforme en chlorure argentique, et Grotthuss dit que, quand on le met dans l'ammoniaque, il produit un dégagement si abondant de gaz nitrogène, que les particules d'oxide s'agitent dans la liqueur avec un mouvement semblable à celui d'une fusée, et qu'en peu d'instans la masse entière se convertit en écume. Mêlé avec du phosphore, il détone par le choc du marteau. Quand on le chauffe, il se décompose en décrépitant, et donne de l'argent pur. L'acide nitrique le dissout; les acides phosphorique et sulfurique en dégagent de l'oxigène, et donnent naissance à des sels argentiques.

Sulfure d'argent. L'argent s'unit facilement au soufre et forme avec lui une masse cristalline, d'un gris plombé et d'un aspect métallique; elle est plus fusible que l'argent, cristalline et si molle, qu'on peut la couper au couteau. Cette combinaison se rencontre aussi dans la nature, tantôt sous forme cristalline, tantôt en dendrites ou en morceaux. Elle est si molle, que le roi de Pologne, Auguste, fit frapper des médailles avec quelques morceaux de sulfure d'argent, qui furent trouvés, sous son règne, dans les mines d'argent de Saxe. Le soufre a beaucoup d'affinité pour l'argent, de sorte qu'il est difficile de décomposer le sulfure par le grillage. Quand on a recours à la fusion avec le nitre, on perd souvent de l'argent par l'effervescence qui se produit. La meilleure méthode, pour réduire l'argent, consiste à fondre le sulfure, et à remuer la masse fondue avec un fer

rouge, jusqu'à ce qu'elle soit transformée en sulfure de fer et en argent métallique; pour débarrasser ce dernier du fer, on le refond avec du nitre et un peu de borax. Le sulfure d'argent et l'argent se fondent ensemble en toutes proportions. Quand on conserve, pendant long-temps, de l'argent dans un lieu habité, sa surface se ternit d'abord, et prend une teinte sombre, jaunâtre, qui finit par devenir de plus en plus noire. Cette teinte terne est produite par du sulfure d'argent, dont le soufre provient des émanations des hommes et des animaux. De là vient que l'argent noircit beaucoup dans les endroits où l'on brûle des minéraux chargés de soufre, par exemple, du charbon de terre, comme en Angleterre; lorsqu'on touche des œufs pourris, etc., avec une cuiller d'argent, elle devient noire par la même raison. De l'argent terni par du soufre peut être facilement nettoyé avec de la suie et du vinaigre, et mieux encore avec une dissolution de caméléon minéral (suroxide manganique, qui a été calciné avec du nitre). On obtient aussi du sulfure d'argent, quand on précipite des sels argentiques par le gaz sulfide hydrique, ou quand on fait fondre de l'argent avec du sulfure de potassium, et qu'on enlève ensuite ce dernier par l'eau. Le sulfure d'argent est une sulfobase puissante : calciné jusqu'au rouge dans des vaisseaux fermés, il retient des sulfides volatils, dont les combinaisons avec les alcalis sont décomposées à cette température.

Le sulfure argentique est composé de 100 parties d'argent et 14,876 de soufre, ou de 87,04 du premier et de 12,96 du second.

Phosphure d'argent. L'argent s'unit facilement au phosphore. La combinaison est blanche, cristalline, à cassure grenue, aigre; elle peut être coupée au couteau. L'argent se combine, pendant la fusion, avec plus de phosphore qu'il ne peut en retenir après le refroidissement, de manière qu'une partie de phosphore se sépare et brûle, quand la masse se solidifie. Ce phosphure pa-

raît être composé de 80 parties d'argent et 20 parties de phosphore.

En faisant fondre de l'argent avec du *charbon* ou du *silicium*, il est très-facile de le combiner avec une petite quantité de ces corps, qui se séparent, si l'on vient à dissoudre le métal. On avait prétendu, qu'à l'aide de la pile galvanique, on pouvait aussi le combiner avec de l'*hydrogène*, mais cette assertion a besoin d'être confirmée.

Alliages d'argent. Les alliages de l'argent avec les radicaux des alcalis et des terres sont encore inconnus.

Il est facile de combiner l'argent avec le *sélénium*. L'argent est noirci par les vapeurs de sélénium, par l'acide sélénieux et par le sélénide hydrique. La combinaison est tout aussi facile à produire par la voie humide, en précipitant un sel argentique par le sélénide hydrique, que par la voie sèche, en faisant fondre le sélénium avec l'argent. Le séléniure obtenu par la voie humide, fond facilement en un globule d'un blanc d'argent, qui est susceptible de s'aplatir un peu, et qu'on ne peut débarrasser entièrement du sélénium, ni par le grillage, ni par la fusion avec du borax, de l'alcali ou du fer; ce dernier s'y dissout et produit une combinaison grenue, de couleur foncée, grise-jaunâtre. Si l'on fait fondre du séléniure argentique, obtenu par précipitation, avec du sélénium, il en prend une certaine quantité, qu'il retient même à la chaleur rouge. En fondant, sa surface devient miroitante; après le refroidissement, il est gris et mou. La portion de sélénium, qu'on y a ajoutée, peut être chassée par le grillage. Le séléniure argentique est une sélénibase très-forte; celui qu'on a obtenu par précipitation est formé de 73,16 parties d'argent et 26,84 de sélénium. Dans le séléniure, qui a été saturé de sélénium par la fusion, l'argent est uni au double de sélénium, ou 57,68 parties d'argent y sont combinées avec 42,32 de sélénium.

L'argent s'allie très-aisément à l'*arsenic*, et en conserve une partie, même au feu le plus violent. Cette combi-

naison se rencontre dans la nature, quoique très-rarement; les minéralogistes lui ont donné le nom d'*argent arsenical*.

D'après d'Elhujart, l'argent et le *tungstène* se combinent par la fusion. La combinaison est d'un brun pâle, spongieuse et un peu ductile.

L'argent forme avec le *molybdène* un mélange gris, grenu et aigre.

L'*antimoine* et l'argent produisent une masse métallique aigre, qui se décompose aisément par la fusion à l'air, l'antimoine étant converti en oxide, qui se sublime et s'échappe sous forme de fumée. Cette combinaison se rencontre dans la nature; on lui a donné le nom d'*argent antimonial*.

La nature nous offre l'alliage de *tellure* et d'argent dans les mines d'or tellurifères de la Transylvanie, où on le trouve, tantôt seul, tantôt accompagné du tellurure de plomb, combiné comme telluribase avec le telluride aurique.

L'argent peut être allié à l'*iridium*, sans perdre sa ductilité, et quand on traite l'alliage par l'acide nitrique, l'argent se dissout, tandis que l'iridium reste sous forme pulvérulente.

Il est facile de combiner l'argent avec le *bismuth*; l'alliage est cassant, et peut être décomposé par la coupellation, comme l'alliage d'argent et de plomb.

L'*étain* forme avec l'argent une masse aigre; une très-petite quantité d'étain suffit pour détruire la ductilité de l'argent. Mais un mélange d'une partie d'argent et de deux parties d'étain, est un peu ductile. La meilleure manière de séparer les deux métaux, consiste à réduire l'alliage à l'état de limaille, et à distiller celle-ci avec du chlorure mercurique.

L'argent et le *plomb* fondent et s'unissent à une température moins élevée que celle qui est nécessaire pour la fusion de l'argent seul. L'alliage est ductile; il se décompose par l'action de la chaleur rouge, ainsi que j'aurai occasion de le répéter.

L'argent et le *zinc* forment une masse métallique, aigre et à grain fin.

Le *nickel* et l'argent s'unissent facilement par la fusion; la combinaison est ductile.

L'argent ne s'allie pas au *cobalt*. En faisant fondre un mélange de ces deux métaux, on les trouve séparés l'un de l'autre, après le refroidissement. Cependant l'argent retient un peu de cobalt, qui le rend cassant, et le cobalt un peu d'argent, qui lui donne une couleur plus claire.

L'argent et le *fer* s'allient facilement, en fondant, et on ne peut pas les séparer l'un de l'autre par la coupellation, à l'aide du plomb. Pour les séparer, il faut avoir recours aux acides, ou à la fusion avec le borax et le nitre; ou bien il faut faire fondre l'alliage avec du sulfure de plomb, puis soumettre l'argent plombifère à la coupellation, comme je le dirai un peu plus loin.

Le *manganèse* et l'argent se combinent par la fusion, et peuvent être séparés l'un de l'autre par la coupellation.

L'argent et le *cuivre* s'allient avec beaucoup de facilité; l'alliage qui en résulte constitue l'argent travaillé ordinaire. On ajoute du cuivre à l'argent, pour le rendre plus dur et moins sujet à s'user, sans que pour cela sa malléabilité soit sensiblement diminuée. L'addition d'une grande quantité de cuivre rend l'argent rougeâtre, et l'argent des orfèvres a communément une couleur moins blanche que l'argent pur.

La quantité d'argent qui se trouve dans un alliage de cuivre et d'argent, constitue son *titre:* ainsi la monnaie d'argent est au titre de $\frac{950}{1000}$, c'est-à-dire qu'elle contient sur 1000 parties 950 parties d'argent. Le titre de l'argent monnayé diffère ordinairement de celui de l'argent travaillé, et dans chaque pays il est réglé par la loi. Afin d'éviter que les orfèvres ne trompent le public, en introduisant trop de cuivre dans l'alliage, le gouvernement entretient le *contrôle*, où chaque pièce d'argente-

rie est essayée. Quand on y trouve la quantité d'argent voulue par la loi, on munit la pièce d'un timbre particulier : c'est alors de l'*argent contrôlé;* si au contraire la pièce d'argenterie est au-dessous du titre légal, on la brise et on rend les morceaux à l'orfèvre. Pour contrôler l'argent, on ratisse des morceaux très-petits de la partie inférieure non polie de la pièce, on les pèse avec soin et on les coupelle avec du plomb; ce dernier passe avec le cuivre, sous forme de scories, à travers la coupelle, tandis que l'argent, réuni en un grain, reste; on le pèse. Cette opération, connue sous le nom de *coupellation*, exige beaucoup de soin. Elle est fondée sur ce que l'oxide plombique forme avec l'oxide cuivrique une masse fusible, qui s'écoule du métal et qui pénètre dans les pores de la coupelle sur laquelle on calcine l'alliage.

La *coupelle* est faite avec des cendres de bouleau bien lessivées, ou avec des os calcinés, ou bien avec un mélange de ces deux substances. Pour la préparer, on prend une forme en laiton, plus profonde que la coupelle ne doit être épaisse, on la remplit de cendre un peu humectée, que l'on y tasse avec un morceau d'acier, dont la surface inférieure est polie, et présente à peu près la même courbure qu'un verre de montre. On enfonce l'acier au moyen de quelques coups de marteau très-forts : il importe de mettre toute la cendre à la fois; car autrement la coupelle se partage en couches, quand on la chauffe. On la sèche avec beaucoup de précaution, et on la fait rougir avant de s'en servir. Une partie, en poids, de la coupelle absorbe, pendant la coupellation, l'oxide formé par deux parties de plomb, proportion d'après laquelle on peut se régler pour le choix de la grandeur de la coupelle. Quand on fond ensemble du plomb et du cuivre seulement, une partie du cuivre est réduite en scories par six parties de plomb; mais quand le cuivre est allié à l'argent, il faut employer une bien plus grande quantité de plomb. La quantité de plomb nécessaire pour différentes proportions de cuivre et d'argent, a été déterminée; voici le résultat des expériences faites

à cet égard : 1 partie de cuivre avec 30 parties d'argent en exige 128 de plomb; avec 15 d'argent, 96 de plomb; avec 7 d'argent, 64 de plomb; avec 4 d'argent, 56 de plomb; avec 3 d'argent, 40 de plomb; avec 1 d'argent, 30 de plomb; avec $\frac{1}{3}$ d'argent, 20 de plomb; avec $\frac{1}{15}$ d'argent, 17 de plomb. On conçoit que le plomb dont on se sert pour cette opération, doit être entièrement exempt d'argent (plomb *gueux*); s'il en contient, il faut en déterminer la proportion avec beaucoup de soin, afin de pouvoir la déduire. Pour déterminer d'avance et approximativement le titre de l'argent, on se sert d'*aiguilles à essayer* et de la *pierre de touche*. Les aiguilles consistent en alliages d'argent et de cuivre dans diverses proportions bien connues. La pierre de touche est, comme je l'ai déja dit à l'article de l'or, une espèce de trapp noir, que l'on a parfaitement poli; l'acide nitrique enlève les traces que les corps métalliques y laissent. On passe sur cette pierre l'argent que l'on veut essayer, de manière qu'il reste une petite trace métallique sur la pierre; à côté de cette trace, on en fait d'autres avec les aiguilles, dont le titre paraît se rapprocher le plus de celui de l'argent, et on conclut le titre de ce dernier du titre de l'aiguille, qui, par la couleur de sa trace, comparée à la trace de l'argent, se rapproche le plus de celui-ci (1). L'argent est ensuite

(1) Au lieu de ces aiguilles à essayer, Œrstedt emploie des plaques de mêmes alliages; il cherche à établir, entre ces plaques et l'argent que l'on veut essayer un courant électrique, qu'il fait passer à travers un multiplicateur électromagnétique très-sensible, en observant si l'aiguille dévie vers l'est ou vers l'ouest. On découvre, de cette manière, si l'argent soumis à l'essai, est plus ou moins pur que la plaque. On choisit alors une autre plaque, qui se rapproche davantage de l'argent d'essai, on observe quelle action elle produit, et on parvient ainsi en peu d'instans à trouver celle qui se rapproche le plus de l'argent qu'on essaie. On peut même, en se servant successivement d'acides, d'alcalis caustiques ou de sels, comme conducteurs liquides, découvrir si l'argent est allié avec d'autres métaux encore que le cuivre.

réduit en une feuille mince, par le martelage, avec un marteau poli sur une enclume polie, et l'on coupe cette feuille en petits morceaux carrés. On les pèse exactement, et on les enveloppe dans un peu de plomb mince, aplati au marteau, dont le poids est connu, afin qu'on puisse le déduire de celui du plomb, avec lequel l'argent doit être coupellé.

On procède à l'opération dans des fourneaux particuliers, dont la moufle ressemble, pour la forme, à un four à cuire. On fait du feu tout autour de cette moufle, dans laquelle on place les coupelles. Aussitôt que la moitié du fond de la moufle est au rouge blanc, elle est assez chaude pour la coupellation. On y place la coupelle vide, et on la pousse de plus en plus vers le fond de la moufle, jusqu'à ce qu'elle commence à rougir. On y pose alors le plomb pesé, et, pour qu'il s'oxide rapidement, on met un charbon ardent à l'ouverture de la moufle. Quand la surface du plomb est entrée en mouvement, on y place l'argent enveloppé dans du plomb, et on le pose de préférence sur le bord intérieur de la coupelle, en ayant soin d'éviter que la surface lisse de celle-ci ne soit endommagée par le frottement. On diminue alors la chaleur, en ne remettant plus de charbon à l'ouverture de la moufle, afin que le mouvement du plomb soit uniforme sur tous les points; à cette époque, une légère fumée s'élève du plomb vers la voûte de la moufle. On tient le plomb dans un mouvement uniforme, qui ne doit pas être plus fort que celui dont nous venons de parler; mais, d'un autre côté, il faut prendre garde que la température ne s'abaisse pas assez pour que le plomb vitrifié cesse de couler. La masse métallique devient de moins en moins fusible, à mesure que la quantité de plomb brûlé augmente. Quand le bouton commence à s'arrondir, et que sa surface présente les couleurs de l'arc-en-ciel, on remet un charbon à l'ouverture de la moufle, jusqu'à ce que l'argent ait produit l'éclair, c'est-à-dire jusqu'à ce que, tout le plomb étant brûlé, la surface de l'argent reste miroitante.

Après la fulguration, on tient encore l'argent quelques minutes dans la moufle, afin que tout le plomb vitrifié soit absorbé par la coupelle; puis on le refroidit peu à peu, en avançant la coupelle graduellement vers l'ouverture de la moufle. Aussitôt que l'argent s'est solidifié, on le détache, tout chaud qu'il est encore, du verre de plomb qui se trouve au fond de la coupelle. Plus le bouton est gros, plus il faut de précaution pour le refroidir, afin qu'il ne roche pas, ce qui pourrait causer la perte d'une petite quantité d'argent. On brosse le bouton refroidi, pour le débarrasser de l'oxide plombique adhérent, et on le pèse. La perte qu'il a éprouvée pendant la coupellation, indique combien l'argent contenait de cuivre ou d'autres métaux combustibles. Les orfèvres emploient ce procédé en grand, pour purifier de l'argent qui contient beaucoup de cuivre, et ils se servent alors d'un test semblable à celui dont on fait usage dans les usines, quand on refond l'argent pour la dernière fois.

Il existe encore plusieurs autres méthodes pour purifier l'argent.

1° *La liquation.* Cette méthode est employée en grand; elle consiste à fondre du cuivre argentifère avec deux parties et demie de plomb, et à couler la masse fondue en gâteaux épais et ronds. On introduit ces gâteaux dans un fourneau particulier, où la chaleur est suffisante pour fondre l'alliage d'argent et de plomb, mais non pour fondre le cuivre. Le plomb et l'argent s'écoulent alors, et le cuivre, contenant un peu de plomb, reste sans être fondu. On purifie ensuite l'argent par la coupellation.

2° On dissout l'alliage dans l'acide nitrique, ou mieux encore dans l'acide sulfurique concentré, qu'on a étendu d'un tiers d'eau, et qui est bouillant; l'argent est précipité de la dissolution à l'aide du cuivre. Il se présente alors sous forme de paillettes métalliques, grises, que l'on lave bien, et que l'on fond dans un creuset, après les avoir triturées avec un mélange de nitre et de borax. Le nitre brûle le cuivre, qui a suivi l'argent pendant la

précipitation, et le régule reste pur. Cette méthode a sur les autres un avantage : la dissolution de sulfate cuivrique, évaporée jusqu'au point de cristalliser, donne une quantité de vitriol de cuivre, qui compense les frais de l'opération.

3° On dissout l'alliage dans l'acide nitrique, et on précipite la dissolution par le sel marin. Ce procédé a déjà été indiqué.

4° On dissout l'alliage dans l'acide nitrique et on précipite l'oxide cuivrique par un carbonate alcalin; mais il est difficile d'arriver exactement au point où la dissolution ne renferme plus de cuivre, sans que le précipité contienne de l'argent. A la vérité, tous deux se précipitent ensemble; mais quand ils ont été pendant quelque temps en digestion dans la liqueur, le carbonate argentique précipite l'oxide cuivrique dissous.

Pour rendre la surface des ustensiles d'argent plus blanche qu'elle ne l'est, en raison du cuivre qu'elle contient, on a recours à une opération particulière; elle consiste à les faire bouillir avec une dissolution de tartre et de sel marin, qui dissout le cuivre à la superficie de la pièce, et laisse l'argent pur. En petit, on obtient le même résultat par le lavage avec l'ammoniaque caustique.

Les usages de l'argent métallique sont connus; son nitrate est employé en médecine.

8. *Du mercure.*

Le mercure est connu de toute antiquité. On le rencontre très-rarement dans les mines. Il en existe des mines, à Almaden en Espagne, dans le duché de Deux-Ponts, à Idria dans l'Illyrie, dans l'Istrie, et en différens endroits des Indes orientales et occidentales. On le rencontre à l'état natif, en globules plus ou moins volumineux, disséminés dans de l'argile endurcie ou du spath calcaire, mais plus souvent en combinaison avec le soufre, et formant le cinabre, quelquefois aussi à l'état de chlorure.

Il existe différens procédés pour extraire le mercure

du cinabre. Dans le duché de Deux-Ponts, cette opération a été perfectionnée plus qu'à nul autre endroit. On y assortit le minerai à la main, en ayant soin de ne choisir que celui qui contient du mercure. On le réduit en poudre, on mêle celle-ci avec de la chaux vive, et on introduit le mélange dans des cornues de fer, munies de récipiens en verre. Quand il ne passe plus d'eau, on bouche les jointures de l'appareil avec de l'argile, et on augmente le feu, de manière à faire distiller le mercure. Cette opération est fondée sur la propriété que possède la chaux, d'enlever le soufre au mercure. Un quintal de minerai donne six à dix onces de mercure. En Espagne, on grille le minerai dans des fourneaux particuliers : le soufre brûle, et le mercure se réduit en vapeurs, qui sont reçues dans des aludels disposés de manière à ce que les vapeurs puissent s'y condenser. Par cette méthode, on économise du combustible, mais on perd beaucoup de mercure.

Dans plusieurs pays, on introduit le mercure dans de grandes bouteilles de fer forgé, qui sont fermées par un bouchon à vis, et on le verse ainsi dans le commerce. Mais le mercure qui vient d'Espagne, est renfermé dans des peaux de bouc, en deux ou trois doubles.

Le mercure obtenu de cette manière est assez pur. Quand il contient des métaux étrangers, il faut le soumettre à la distillation. Il convient d'y procéder, par petites portions, dans de fortes cornues de verre, dans lesquelles on a mis auparavant une quantité de limaille de fer égale au tiers ou au quart du poids du mercure. On adapte à la cornue un récipient à moitié plein d'eau, dans lequel le col de la cornue s'avance assez pour arriver jusqu'au-dessus de l'eau ; s'il est trop court, on peut l'allonger avec un cornet de papier. Par cet arrangement, on empêche que le mercure chaud ne tombe immédiatement sur le verre, ce qui pourrait le faire éclater. Cependant il n'est pas possible d'obtenir par ce moyen du mercure parfaitement pur, soit parce que, pendant l'ébullition, le métal lance souvent des gouttes

de liquide, qui tombent dans le récipient, soit parce que certains alliages, par exemple ceux de bismuth et de zinc, distillent en partie avec le mercure. Pour obtenir le mercure à l'état de pureté parfaite, il faut distiller du cinabre pur avec un poids égal au sien de chaux ou de limaille de fer; ou bien mêler le cinabre avec six fois son poids de minium, et distiller le mélange, cas dans lequel il reste du sulfure de plomb et du sulfate plombique dans la cornue. Alors le mercure se volatilise au moment de sa mise en liberté, et il n'en passe point par soubresauts.

On peut aussi purifier le mercure, en le faisant digérer avec une petite quantité d'acide nitrique, ou avec une dissolution de chlorure mercurique, ce qui le débarrasse des métaux étrangers plus oxidables que lui.

Le mercure est liquide à la température ordinaire de l'air : sa surface est polie et ressemble à l'argent; il coule en globules ronds, qui, lorsque le mercure contient un métal étranger, s'allongent en pointe par derrière. Il est solidifié par un froid de 40 degrés; dans cet état, il est malléable, mou, et donne un son sourd, semblable à celui du plomb. En se congelant, il cristallise en octaëdres réguliers. Quand il a été refroidi jusqu'au point de congélation et qu'il commence à se solidifier, il se contracte tout à coup; ce qui a été une cause d'erreur dans l'évaluation de la température à laquelle le mercure passe à l'état solide. La pesanteur spécifique du mercure liquide est, d'après Cavendish et Brisson, de 13,568; ou, d'après Biddle, de 13,613. Kupffer indique qu'à + 4 degrés, sa densité est égale à 13,5886; à + 17 degrés, elle est de 13,5569, et à 26 degrés, de 13,535. La pesanteur spécifique du mercure congelé est, suivant Schulze, de 14,391. Le mercure est bon conducteur du calorique, mais il a très-peu de capacité pour la chaleur. Le calorique le dilate uniformément à toutes les températures, jusque près du point de l'ébullition, et ce point correspond, d'après Heinrich, à + 356 ¼ degrés; d'après Dulong et Petit, à + 360 de-

grés. Suivant Dumas, la densité de la vapeur de mercure est de 6,976. Malgré l'élévation de son point d'ébullition, le mercure répand des vapeurs à des températures beaucoup plus basses. Faraday a montré que, quand on introduit une goutte de mercure dans un flacon dont la température est de + 20 à + 25 degrés, et qu'on fixe une feuille d'or au bouchon, cette feuille est convertie en amalgame au bout de quelques jours; mais, à 0 degré, cela n'arrive que quand la feuille d'or est suspendue très-près du mercure. Stromeyer a fait voir que, depuis + 60 à + 80 degrés, le mercure se volatilise en quantité considérable avec les vapeurs d'eau.

Oxides de mercure. Le mercure a peu d'affinité pour l'oxigène. Il se conserve sans altération à l'air, et, dans l'eau, l'acide hydrochlorique concentré ne l'attaque pas; mais il est dissous par l'acide nitrique, avec dégagement de gaz oxide nitrique. A une température élevée, qui cependant ne doit pas excéder son point d'ébullition, il s'oxide lentement; mais, à une température plus haute encore, l'oxide se réduit. Quand on décharge une forte pile électrique à travers un très-petit globule de mercure, celui-ci est lancé de tous côtés, s'oxide et forme des étincelles rouges. Nous ne lui connaissons que deux oxides, qui sont tous deux des bases salifiables.

1° *Oxide mercureux.* On l'obtient en faisant digérer du chlorure mercureux bien pulvérisé avec une dissolution de potasse caustique, ou en décomposant du nitrate mercureux par la potasse ou l'ammoniaque caustique, avec la précaution, dans ce dernier cas, de ne précipiter que la moitié de l'oxide. Lorsqu'on prépare l'oxide mercureux à l'aide du chlorure et de la potasse, il faut, suivant Donovan, réduire le sel en poudre très-fine, et mettre à la fois un grand excès de potasse. Si l'on opère autrement, l'oxide mercureux, mis en liberté, contient un mélange d'oxide mercurique et de mercure, et quand on le met en contact avec de

l'acide hydrochlorique, celui-ci dissout l'oxide mercurique, tandis qu'il n'enlève rien à l'oxide mercureux bien préparé. En parlant du nitrate mercureux, je ferai connaître un autre mode de préparation. L'oxide mercureux est une poudre noire, dont la pesanteur spécifique est de 10,69, selon Hérapath, et qui se transforme en oxide mercurique et en mercure, quand on l'expose à la lumière du jour ou à la chaleur de l'eau bouillante; il résulte de là qu'en le préparant à l'aide de la potasse caustique, il ne faut pas chauffer le mélange. Quand on chauffe doucement l'oxide mercureux sec, il se volatilise du mercure, et il reste de l'oxide mercurique jaune. Les anciens manuels assurent qu'on peut transformer le mercure en oxide mercureux par l'agitation, et que Boerhaave l'a obtenu en fixant à la roue d'un moulin, un flacon rempli au quart de ce métal. Plusieurs autres chimistes ayant obtenu cet oxide par le même moyen, je ne nierai pas l'exactitude du fait; mais il n'en est pas moins vrai qu'avec du mercure parfaitement pur, l'expérience ne réussit qu'autant, qu'une substance étrangère quelconque s'interpose entre les molécules du mercure agité, et les empêche de se réunir. La poudre que l'on obtient alors, n'est pas de l'oxide mercureux, mais du métal très-divisé, et on peut se procurer la même poudre, en triturant du mercure avec de la graisse, du sable, du verre pulvérisé, de la térébenthine, de la salive, etc. Quelque ressemblance que cette poudre puisse avoir avec l'oxide mercureux, elle s'amalgame cependant, à l'instant même avec le laiton, l'or, l'argent, etc., sur lesquels on la frotte. Si l'on dissout du plomb dans du mercure, et qu'on agite le mélange, la plus grande partie de ce dernier se transforme, en peu de temps, en une poudre noire, volumineuse : qu'on mette cette poudre dans un mortier, et qu'on la comprime avec le pilon, des milliers de globules en jailliront, aussitôt que la pellicule de sousoxide de plomb qui les séparait les uns des autres, aura été enlevée par le frottement. Il paraît donc assez certain que toutes les préparations pharmaceutiques que l'on obtient en broyant le mercure avec différens corps visqueux, tels

que la graisse, l'eau de gomme, etc., renferment du mercure métallique, dans un état de grande division. On n'a point examiné, quelle action exercent l'eau, les alcalis, les terres, etc., sur l'oxide mercureux. On sait, depuis très-long-temps, que l'eau qu'on a fait bouillir avec du mercure, possède des propriétés vermifuges; mais, malgré les expériences qu'on assure avoir été faites à ce sujet, on n'a pu découvrir dans la liqueur la moindre trace de mercure, qui aurait dû s'y trouver à l'état oxidé. L'oxide mercureux, précipité du nitrate mercureux par la potasse caustique, est employé en médecine, et appelé ordinairement *mercure soluble d'Hahnemann.* D'après Sefström, l'oxide mercureux renferme, sur cent parties, 3,95, près de 4 parties d'oxigène, et il est composé de 96,20 parties de métal et 3,80 d'oxigène.

2° *Oxide mercurique.* On l'obtient, soit en soumettant le mercure à une ébullition prolongée, soit en décomposant le nitrate mercurique par une haute température. Par le premier de ces procédés, on est certain de l'avoir pur. Voici comment on procède : On verse du mercure dans un matras à long col, et on effile le col du matras en un tube capillaire. On place le matras dans un bain de sable, et on le tient pendant plusieurs mois à une température assez élevée pour que le mercure ne cesse de bouillir doucement. La longueur du col et la petitesse de l'ouverture s'opposent à l'évaporation du métal, tandis que l'orifice capillaire permet à l'air de se renouveler, à mesure que l'oxigène est absorbé par le métal bouillant. Le mercure se transforme peu à peu en une poudre d'un rouge de rubis foncé, et souvent même il se forme des cristaux d'oxide.

Pour préparer l'oxide mercurique à l'aide du nitrate, il faut chauffer lentement ce sel dans un creuset, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé, et que la masse, calcinée presque jusqu'au rouge, ne dégage plus de vapeurs d'oxide nitrique.

L'oxide mercurique est fabriqué en grand dans la Hollande, et se présente dans le commerce sous forme d'une

poudre rouge, brillante, cristallisée en paillettes, et dont la pesanteur spécifique est de 11,074. L'oxide, préparé dans les pharmacies, se trouve souvent à l'état d'une poudre jaune rougeâtre; on attache beaucoup d'importance à ce qu'il soit cristallisé. Pour atteindre ce but, il convient d'introduire le nitrate cristallisé et sec dans un creuset, qui est placé entre des charbons ardens, de manière que le faible courant d'air qui s'établit, ne produise qu'un feu peu intense pendant la combustion des charbons. Plus la calcination est lente, meilleur est l'aspect du produit, et il est nécessaire qu'à la surface du creuset, la température ne s'élève pas assez pour que l'oxide se réduise. Il importe en outre, pour que cette opération réussisse bien, que l'acide nitrique dans lequel on a dissous le mercure, ait été exempt de chlore, et qu'on procède à la calcination dans un creuset de platine couvert, ce qui permet de saisir mieux la température convenable, et d'en pénétrer la masse. L'aspect rouge et cristallin de l'oxide n'est cependant pas une preuve de sa pureté; car il peut offrir la plus belle cristallisation, et contenir encore un peu d'acide nitrique. D'un autre côté, la teinte jaune de l'oxide qu'on obtient, en opérant comme à l'ordinaire, ne prouve pas qu'il soit impur; car l'oxide mercurique prend toujours cette couleur par la trituration.

A une température plus élevée, il est noir; mais, pendant le refroidissement, il rougit de plus en plus, et, à une certaine température, il a une couleur rouge extrêmement belle.

La méthode suivante, pour préparer cet oxide, a été indiquée comme étant la plus économique. On dissout, à l'aide de l'ébullition, quatre parties de mercure dans la quantité nécessaire d'acide nitrique, on évapore la dissolution à siccité, et on broie le sel avec trois parties et demie de mercure, puis on chauffe le mélange dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur d'oxide nitrique. Le mercure qu'on a ajouté au nitrate, s'oxide alors aux dépens de l'acide nitrique du sel.

On emploie l'oxide mercurique en médecine, sous le nom de *précipité rouge*, et comme les médecins ont trouvé que l'oxide préparé en faisant bouillir le métal, était seul propre à l'usage interne, on attribue la préférence qu'ils lui accordent, à ce que l'oxide obtenu par la calcination du nitrate, retient une petite quantité d'acide nitrique. On peut cependant enlever ce résidu d'acide, en pulvérisant bien l'oxide, et le faisant digérer avec une dissolution étendue de potasse caustique; après quoi on le lave, et on le sèche. Au reste, il ne contient de l'acide nitrique que lorsqu'il n'a point été préparé avec soin.

Quand on mêle une dissolution de chlorure mercurique avec de la lessive de potasse caustique, mise en excès, il se précipite une poudre pesante, d'un jaune citron, qui est de l'oxide mercurique très-divisé. Pour le préparer, il est nécessaire d'employer un excès d'alcali; autrement on obtient un soussel, dont la couleur est d'un brun foncé ou noire. En le soumettant à une douce chaleur, il perd un peu d'humidité, mais sans changer d'aspect.

Quand on calcine l'oxide mercurique jusqu'au rouge, il est décomposé, et donne du gaz oxigène et du mercure métallique; ce dernier passe à l'état de gaz, parce que la réduction s'opère à une température qui excède le point d'ébullition du mercure. D'après cela, on pourrait se procurer du mercure pur, en distillant de l'oxide mercurique dans une cornue de verre: le mercure seul se réduit, tandis que les autres métaux, restent à l'état d'oxide dans la cornue. Mais, obtenu par ce procédé, le mercure paraît retenir, dans l'intérieur de sa masse, une partie de l'oxigène qui s'est dégagé pendant la décomposition. Il se couvre toujours d'une pellicule, et, pour cette raison, il ne peut être employé à la confection des baromètres ni des thermomètres, dans lesquels il devient terne en peu de temps. Cependant il perd cette propriété par l'ébullition avec un peu d'acide hydrochlorique. De l'oxide mercurique porphyrisé que

l'on expose sous l'eau à l'influence de la lumière solaire, prend, à sa surface, une couleur noire, et, suivant Donovan, il se dégage du gaz oxigène sous forme de bulles très-petites. D'après les expériences du même chimiste, l'oxide mercurique est légèrement soluble dans l'eau; de sorte que, quand on fait bouillir cet oxide avec de l'eau distillée, et qu'on ajoute à la liqueur une seule goutte d'ammoniaque caustique en dissolution étendue, il se produit un léger trouble, provenant d'une combinaison insoluble d'oxide et d'alcali.

On connaît encore très-peu l'action que les alcalis et les terres exercent sur l'oxide mercurique. Suivant Buchholz, il est dissous par l'eau de baryte bouillante. Il n'est point soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on le met digérer, à l'état de poudre fine, avec de l'ammoniaque, il se convertit en une masse saline blanche, qui dégage de l'ammoniaque, et laisse de l'oxide rouge, quand on la chauffe.

D'après Sefström, cent parties de mercure sont combinées, dans l'oxide mercurique, avec 7,9 d'oxigène; il est donc composé de 7,32 parties d'oxigène et 92,68 de métal, et renferme, à poids égal de mercure, deux fois autant d'oxigène que l'oxide mercureux. Si l'on calcule la composition des oxides de mercure, d'après la pesanteur spécifique du gaz mercuriel, trouvée par Dumas, l'oxide mercurique se trouve contenir deux volumes, l'oxide mercureux quatre volumes de mercure gazeux, sur un volume de gaz oxigène.

L'oxide mercurique qu'on trouve dans les officines, est souvent mêlé à dessein avec du minium ou avec de la brique en poudre. On découvre cette falsification, en chauffant l'oxide au chalumeau; car le plomb ou la brique restent sur le charbon. On s'en aperçoit aussi, lorsqu'on broie l'oxide avec de l'onguent basilicum, pour l'usage externe; au bout de vingt-quatre heures, le mélange devient d'un gris bleuâtre, quand l'oxide était pur; tandis que, quand il était falsifié, il reste rouge.

Ce changement provient de la réduction de l'oxide. On peut aussi découvrir la présence du minium, en versant de l'acide nitrique sur l'oxide; car il se forme du suroxide plombique puce, qui donne à l'oxide mercurique une teinte plus foncée.

Sulfure de mercure. Le mercure et le soufre s'unissent facilement, et forment, en se combinant, une masse connue sous le nom de *cinabre*, qui est diversement colorée, suivant son état d'aggrégation. On prépare le cinabre, en faisant fondre une partie de soufre, et y ajoutant peu à peu six à sept parties de mercure, avec la précaution de remuer constamment le mélange. Les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et la masse s'enflamme; il faut alors la couvrir, pour la préserver du contact de l'air. On obtient ainsi une masse noire, non métallique, que l'on débarrasse du soufre excédant, en la réduisant en poudre fine, et la chauffant dans une tasse à thé, sur le bain de sable, de manière à volatiliser le soufre non combiné avec le mercure. La poudre noire qui reste est introduite dans un petit matras de verre, dont le col est imparfaitement bouché; on pose le matras dans un creuset contenant du sable, et on sublime le sulfure à la chaleur rouge. On obtient ainsi une masse brillante, d'un rouge foncé, à cassure cristalline, qui devient d'un rouge vif par la trituration. C'est surtout dans la Hollande que l'on prépare ce produit en grand. Plus la quantité de cinabre qu'on prépare à la fois, est grande, et plus la couleur est belle. Il importe, en outre, que le mercure et le soufre dont on se sert soient purs, et il est nécessaire qu'on chasse le soufre non combiné, qui se mêlerait, pendant la sublimation, avec le cinabre et altérerait sa teinte. J'ai dit que cette combinaison se rencontre dans la nature; on l'y trouve quelquefois d'une beauté extraordinaire. A Almaden, en Espagne, on recueille à part le cinabre cristallisé et pur, pour le vendre aux peintres et aux fabricans de cire à cacheter.

Le précipité qu'on obtient, en décomposant une dis-

solution de chlorure mercurique par un courant de gaz sulfide hydrique, doit avoir la même composition que le cinabre. Ce précipité est noir, volumineux, pulvérulent, et ne ressemble nullement au cinabre par son extérieur. Mais, en le soumettant à la sublimation, il donne du cinabre, absolument comme la masse noire qu'on obtient par la fusion du soufre avec le mercure, et en le décomposant par le minium, Sefström y a trouvé les mêmes quantités de soufre et de mercure que dans le cinabre, sans traces sensibles de gaz hydrogène. On voit donc que, dans ce cas, la couleur dépend uniquement de l'état d'aggrégation des molécules; et quoiqu'il puisse paraître que la sublimation est une condition nécessaire à la production de la couleur rouge, il existe cependant plusieurs méthodes pour l'obtenir par la voie humide. La plus sûre, d'après Kirchhof, est la suivante. On mêle 300 parties de mercure, dans un mortier de porcelaine, avec 68 parties de soufre, humecté avec un peu de potasse caustique, et on broie le mélange jusqu'à ce que le métal soit sulfuré. Ensuite on y ajoute 160 parties d'hydrate potassique, dissous dans autant d'eau, et on chauffe la masse, pendant deux heures, à la flamme d'une lampe, en la remuant sans cesse, et renouvelant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Après ce laps de temps, on n'ajoute plus d'eau, et on laisse la masse se concentrer, en continuant toujours de la remuer. Elle rougit peu à peu, prend une consistance gélatineuse, et acquiert rapidement une très-belle couleur rouge. On retire alors le vase du feu; car, en prolongeant l'action de la chaleur, le produit reprendrait une nuance d'un brun sale.

Brunner indique un procédé un peu différent. Suivant lui, on prend, par exemple, 300 grammes de mercure pur, 114 grammes de soufre, 75 grammes d'hydrate potassique et 450 grammes d'eau. On commence par broyer ensemble le mercure et le soufre, ce qui exige beaucoup de temps et de soin; pour les quantités de matériaux indiquées ci-dessus, il faut trois heures de trituration; des quantités plus grandes exigent plus de temps.

On obtient ainsi une masse noire, sur laquelle on verse peu à peu la lessive caustique, en continuant toujours à la triturer. On chauffe ensuite le mélange dans un vase de terre ou de porcelaine; quand on opère en grand, on peut se servir d'un vase de fonte. On remue le mélange avec un pilon un peu large, d'abord sans interruption, plus tard de temps à autre. On élève la température jusqu'à + 45 degrés, et l'on y maintient le mélange, sans passer au-delà de + 50 degrés. L'eau qui s'évapore, doit être remplacée de temps à autre. Au bout d'environ huit heures, la masse commence à se colorer en rouge brun; à cette époque, il faut avoir le plus grand soin d'éviter que la température excède + 45 degrés. Si la masse devient gélatineuse, on y ajoute plus d'eau, afin que le sulfure reste toujours pulvérulent. Sa couleur rougit alors de plus en plus, et augmente d'intensité avec une rapidité surprenante. Quand elle a atteint le plus haut degré, on peut retirer la masse du feu; cependant il convient de la faire digérer encore quelques heures à une douce chaleur. On voit, d'après cela, que l'opération exige en tout 10 à 12 heures, et davantage lorsqu'elle se fait plus en grand. On lave le cinabre par suspension et décantation, pour le séparer du mercure métallique. La liqueur qu'on a décantée du cinabre, retient du mercure en dissolution. Évaporée dans une cornue, elle donne d'abord des cristaux d'hyposulfite potassique; en la décantant et la concentrant de nouveau, elle se prend en un amas de petits cristaux incolores, composés, d'après Brunner, de sulfures potassique et mercurique en proportion telle, que la quantité de soufre est la même dans les deux sulfures. Ce sulfosel renferme une quantité d'eau de cristallisation contenant cinq fois plus d'oxigène qu'il n'en faudrait pour transformer le potassium en potasse. En d'autres termes, il est composé de 54,28 parties de cinabre, 25,33 de sulfure potassique et 20,39 d'eau. L'eau le décompose et laisse du sulfure noir non dissous.

On a pensé que le cinabre, en passant au rouge, perdait une petite quantité d'hydrogène, et Payssé prétend que le cinabre qui n'est pas tout-à-fait rouge, le devient, quand, après l'avoir réduit en poudre fine, on verse de l'eau dessus, et qu'on le laisse, pendant quatre semaines, à un endroit humide, en ayant soin de le remuer souvent. De son côté, Berthollet a trouvé que le précipité noir obtenu par le gaz sulfide hydrique, prend, après quelque temps, une teinte rouge quand on le laisse en contact avec la liqueur.

Le cinabre est décomposé par la calcination à l'air libre, et donne du mercure métallique et du gaz acide sulfureux. Calciné avec les alcalis caustiques fixes, les terres alcalines, et avec la plupart des métaux ou des oxides métalliques, il est décomposé, et, dans tous ces cas, il distille du mercure. Il n'est attaqué, ni par les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique, ni par les dissolutions des alcalis caustiques; mais l'eau régale le dissout, et il s'unit au chlore avec dégagement de lumière, et formation de chlorure mercurique et de chlorure de soufre.

Le cinabre est une sulfobase qui forme, avec les sulfides volatils, des sulfosels volatils. Il se combine, par la voie humide, avec le nitrate, le chlorure, le bromure, l'iodure et le fluorure mercuriques, comme on le verra à l'article de ces sels.

On l'emploie généralement en peinture, comme une belle couleur rouge; celui qui nous vient de la Chine se distingue par la beauté et l'intensité de sa nuance. Sa couleur est d'autant plus belle, qu'il est plus divisé.

D'après les expériences de Sefström, le cinabre est composé de 13,71 parties de soufre et 86,29 de mercure, ou cent parties de ce dernier y sont combinées avec 15,9 du premier.

Le cinabre est quelquefois falsifié avec du minium; mais cette fraude est facile à découvrir, soit au chalumeau, soit à l'aide de l'acide nitrique, comme pour l'oxide mercurique. En médecine, on l'emploie en fumi

gations, dans les maladies syphilitiques, et pour colorer différens médicamens.

D'après les expériences de Sefström, le mercure se combine encore dans une autre proportion avec le soufre. On obtient ce composé, quand on mêle un sel mercureux avec de l'eau, et qu'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, ou quand on décompose ce sel par un sulfhydrate. L'oxide mercureux est réduit par l'hydrogène, tandis que le soufre se combine avec le mercure, et forme avec lui une masse noire, pulvérulente, qui partage avec l'oxide mercureux la propriété d'être décomposé, à l'aide d'une douce chaleur, et de se transformer en globules de mercure, et en sulfure mercurique. A une température plus élevée, le mercure distille, après quoi le cinabre se sublime. Dans ce sulfure, qui est une sulfobase énergique, le mercure est combiné avec moitié moins de soufre que dans le sulfure mercurique.

Phosphure de mercure. Le mercure se combine avec le phosphore; mais la combinaison ne peut pas être opérée directement. Pelletier a obtenu ce composé en faisant digérer deux parties d'oxide mercurique avec une partie et demie de phosphore et de l'eau, et remuant souvent le mélange. Il se forme du phosphate mercurique et du phosphure de mercure. Ce dernier se présente sous forme d'une masse noire, tenace, qui peut être coupée au couteau, et qui entre en fusion à une très-douce chaleur. A l'air libre, le phosphore s'oxide, et quand on soumet le phosphure à la distillation, il passe d'abord du phosphore, puis du mercure.

Quand on décompose le chlorure mercureux par des vapeurs de phosphore, on obtient du chlorure phosphoreux, du mercure métallique, plus, un composé rouge foncé, qui supporte, sans altération, la température à laquelle le mercure se volatilise, et qui paraît être du phosphure de mercure saturé. On peut le conserver sans qu'il s'altère.

Amalgames. Les combinaisons du mercure avec les

autres métaux, sont remarquables sous plus d'un rapport. On leur donne le nom d'*amalgames*, et comme elles peuvent être obtenues sous forme liquide, à la température ordinaire de l'air, il résulte de cet état d'aggrégation un moyen d'apprendre, dans quel état se trouvent les combinaisons des autres métaux entre eux. En examinant de plus près la dissolution d'un métal dans le mercure, nous trouvons qu'une combinaison définie du mercure avec le métal ajouté, se trouve dissoute dans le reste du mercure, d'où elle se dépose souvent sous forme cristalline, et duquel on peut la séparer presque en entier par des moyens mécaniques. Ainsi, quand on prend une combinaison d'un métal avec autant de mercure qu'il en faut, pour que l'amalgame soit liquide, qu'on la verse sur une peau de chamois, que l'on noue celle-ci autour du mercure, et qu'on presse fortement le mélange, le mercure passe à travers les pores de la peau, et laisse la combinaison, qui ne retient plus alors qu'une portion de mercure libre, simplement mêlé avec elle. A la vérité, le mercure, qui a passé à travers la peau, n'est pas parfaitement pur, mais il contient très-peu du métal étranger. La même chose arrive toutes les fois qu'on fait fondre, à de hautes températures, des métaux les uns avec les autres ou avec des sulfures : souvent l'union peut avoir lieu dans toutes sortes de proportions; mais, quand il est possible de traiter le composé de même que l'amalgame, ou d'une manière analogue, on parvient à séparer la véritable combinaison, du métal libre qui lui servait de dissolvant. La liquation en fournit la preuve. Dans cette opération, on débarrasse un métal de la plus grande partie des substances étrangères mêlées avec lui, en le tenant, pendant long-temps, à une température voisine de celle à laquelle il se fige, et le décantant ensuite : on trouve alors au fond du vase une combinaison cristallisée des métaux qu'il tenait en dissolution. Nous pouvons donc poser en fait que les métaux ne se combinent entre eux qu'en proportions définies, mais que

ces combinaisons se dissolvent dans les métaux fondus, à peu près comme les sels dans l'eau.

Le mercure s'unit aisément aux radicaux des alcalis et des terres alcalines; mais il ne paraît se combiner, ni avec les radicaux des terres proprement dites, ni avec les métaux dont les oxides se rapprochent des terres par leurs propriétés chimiques.

A volume égal, le mercure s'unit au *potassium* avec dégagement de lumière; l'amalgame est solide, dur, cassant et non malléable; à l'air, il se décompose lentement. Quand il contient une plus grande proportion de mercure, il donne des cristaux d'une combinaison en proportions définies. (On peut comparer, à ce sujet, ce que j'ai dit dans le deuxième volume, à l'article du potassium.)

Le *sodium* et le mercure se combinent avec une telle violence, que la masse devient rouge : l'amalgame reste liquide après le refroidissement. Quand on décompose la soude caustique par la pile électrique, en se servant de mercure comme conducteur négatif, on voit se former dans le mercure une végétation métallique, qui est un amalgame cristallisé.

J'ai parlé en son lieu de la combinaison du mercure avec l'*ammonium*, le *calcium*, etc.

Le *sélénium* s'unit au mercure en plusieurs proportions. L'amalgame au minimum de sélénium se présente sous forme d'une masse solide, d'un blanc d'étain; quand on le chauffe, il se sublime en feuilles brillantes, sans entrer en fusion. Si l'on ajoute plus de sélénium, l'excès de ce métal se volatilise d'abord, puis il se sublime une masse grise cristalline, qui paraît être du séléniure de mercure au maximum, et enfin du séléniure de mercure au minimum. Le séléniure de mercure est dissous à froid par l'eau régale, et converti en sélénite mercurique. L'acide nitrique le dissout difficilement, et seulement à l'aide de la chaleur, en le transformant en sélénite mercureux.

D'après Bergman, il se forme un amalgame d'*arse-*

nic, qui est gris, quand on met digérer, dans un vase fermé, une partie d'arsenic avec cinq parties de mercure, et qu'on remue souvent le mélange.

Le mercure se combine très-lentement avec l'*antimoine;* l'amalgame est grenu, et d'un blanc d'étain.

Il en est de même du *tellure*.

La combinaison de l'*argent* avec le mercure a beaucoup de tendance à cristalliser. On la rencontre dans le règne minéral, tantôt à l'état liquide, mêlée avec des cristaux, tantôt cristallisée, soit en octaëdres réguliers à angles tronqués, soit en dodécaëdres rhomboïdes. On obtient la même combinaison cristallisée, en mêlant trois parties d'une dissolution saturée d'argent dans l'acide nitrique, avec deux parties d'une dissolution également saturée de mercure dans le même acide, et plaçant, au fond du vase qui contient le mélange, un amalgame de sept parties de mercure et d'une partie d'argent en feuilles. Au bout de 24 à 48 heures, on trouve, dans la liqueur, une multitude de cristaux, doués du brillant métallique, qui s'étendent, sous forme de ramification, jusqu'à la surface du liquide, et produisent ainsi une végétation qu'on appelait autrefois *arbre de Diane*. La formation de ces cristaux est due à la précipitation de l'argent par le mercure; elle n'a lieu que quand il y a plus de mercure qu'il n'en faut pour la précipitation complète de l'argent, sans que, toutefois, il y en ait assez pour que la végétation métallique en soit dissoute. L'amalgame cristallisé est composé de 65 parties de mercure et 35 d'argent, et le mercure qu'il contient, absorbe deux fois autant d'oxigène, pour se transformer en oxide mercurique, que l'argent pour passer à l'état d'oxide argentique. On prépare l'amalgame d'argent, par la voie sèche, en chauffant du mercure avec de l'argent en feuilles, ou bien avec de l'argent à l'état de poudre calcinée, tel qu'on l'obtient en précipitant l'argent par le cuivre. Cet amalgame sert pour argenter, comme celui d'or pour dorer.

Les usages du mercure dans les arts sont variés : on

l'emploie à mettre les glaces au tain, à dorer, à extraire l'or et l'argent de différens minerais, etc. C'est, en outre, un médicament d'une haute importance. Le chlorure mercureux agit comme laxatif, quand on le prend à dose forte. Les préparations mercurielles, prises à petites doses et pendant long-temps, produisent une fièvre particulière, ébranlent les dents, gonflent les gencives, excorient l'intérieur de la bouche, rendent l'haleine fétide, et occasionnent un flux abondant de salive. On les emploie avec beaucoup de succès pour le traitement des maladies syphilitiques, pour diminuer la violence des symptômes dans les fièvres graves, et contre une multitude d'affections diverses, dans lesquelles elles sont aujourd'hui un des meilleurs médicamens. Tantôt on fait prendre les sels mercureux à l'intérieur, tantôt on frotte de certaines parties de la peau avec un mélange de graisse et de mercure extrêmement divisé, qui porte le nom d'*onguent mercuriel simple;* on présume que l'effet de ce dernier repose sur ce que le mercure se transforme, à la surface de la peau, en oxide mercureux, qui est dissous par l'acide de la transpiration et absorbé. Pendant long-temps, on a admis que cet onguent renfermait du mercure oxidé, jusqu'à ce que Vogel essaya de prouver que ce métal s'y trouvait seulement à l'état de division extrême. Mais Donovan a reconnu, qu'une partie du mercure est réellement dissoute dans la graisse, à l'état d'oxide mercureux, et il conclut, de ses expériences, qu'il n'y a que cette partie dissoute qui agisse, et que la portion qui s'y trouve mêlée sous forme métallique, doit être considérée comme en pure perte. Il prescrit de préparer l'onguent en prenant, par exemple, une livre d'axonge de porc fondue, la mêlant avec six gros d'oxide mercureux, que l'on a d'abord trituré avec une petite portion de graisse, faisant digérer le mélange, pendant une heure, à une température qui doit être entre + 150 et + 160 degrés, et le broyant ensuite jusqu'à ce qu'il soit froid, pour le rendre bien intime. Si la

chaleur s'élève jusqu'à + 200 degrés, pendant la digestion, il se forme du mercure métallique et de l'oxide mercurique. Si l'on chauffe encore davantage, la réduction devient complète. Suivant Donovan, chaque once de cette masse contient 21 grains d'oxide mercureux dissous par la graisse; le reste ne s'y trouve qu'en simple mélange.

Les sels mercuriques exercent la même action que les sels mercureux, mais avec beaucoup plus de rapidité et souvent avec une violence telle, qu'ils deviennent des poisons dangereux, dont l'usage comme médicamens, quoique indispensable, exige la plus grande circonspection. Les doreurs et les miroitiers tombent quelquefois, après avoir été exposés pendant des années aux vapeurs de mercure métallique, dans un état particulier de faiblesse du système musculaire, qui est accompagné d'un tremblement continuel de tous les muscles soumis à la volonté, et qu'on parvient rarement à guérir. Il est donc de la plus haute importance que ces personnes évitent, autant que possible, de toucher le métal avec les mains nues, et que les vapeurs mercurielles soient conduites hors des ateliers : pour atteindre ce dernier but, d'Arcet a inventé un fourneau particulier, à l'aide duquel les vapeurs, après avoir été conduites au-dehors, se condensent de manière qu'on perd très-peu de mercure.

9. *Du cuivre.*

Le cuivre est un des métaux les plus répandus. On le trouve tantôt à l'état natif, cristallisé en cubes, ou en octaëdres réguliers, et le plus souvent en cristaux dendritiques; tantôt uni au soufre, ou à l'oxigène; tantôt à l'état de sulfate, d'arséniate, de carbonate, de phosphate ou de silicate cuivrique. C'est ordinairement le sulfure qu'on exploite. Les mines riches de l'Amérique septentrionale et de la Sibérie renferment souvent de grandes quantités de cuivre natif. La principale mine de cuivre

de la Suède est située près de Fahlun, dans la province Dalarna.

Le cuivre a été connu de temps immémorial, et bien avant le fer; il entrait comme partie principale dans la composition qui servait aux peuples les plus anciens, pour fabriquer les armes et instrumens tranchans, qui étaient ordinairement faits avec du cuivre contenant de l'étain. Les Grecs et les Romains tirèrent la majeure partie de leur cuivre de l'île de Chypre, d'où vint le nom de *cyprium*, qui donna naissance ensuite à celui de *cuprum*.

Les minerais de cuivre que l'on rencontre ordinairement sont 1° le sulfure cuivreux pur, appelé *cuivre gris* par les mineurs, qui est le plus riche de tous, mais qu'on trouve rarement en grande quantité, et 2° la *pyrite de cuivre*, qui est une combinaison de *sulfure ferrique* avec le *sulfure cuivreux*, dans laquelle la proportion relative des deux sulfures varie souvent. On ajoute à ce dernier minerai du sulfure ferrique, quand il n'en contient pas naturellement assez pour que la proportion de cuivre n'excède pas huit pour cent; on grille ensuite la masse dans des fours particuliers, ou dans ce qu'on appelle fosses à grillage. La majeure partie du soufre brûle, et les métaux se transforment en soussulfates, qui restent mêlés avec la gangue et avec la portion de minerai qui a échappée au grillage. On ajoute à ce mélange grillé, des minéraux quartzifères, si le minerai n'en renfermait pas assez, et on le fait fondre dans des fourneaux particuliers: l'acide sulfurique et l'oxide cuivrique se réduisent, le premier à l'état de soufre, le second à l'état de cuivre. Pendant cette opération, il se reproduit du sulfure cuivreux; tandis que la plus grande partie du fer forme avec la silice une scorie très-fusible, consistant en un silicate ferreux, dans lequel l'oxigène de l'oxide est égal à celui de l'acide. Le sulfure cuivreux, qui est plus pesant, se rassemble dans une cavité, au fond du fourneau, et on enlève les scories, qui sont plus légères et qui surnagent

le sulfure. Il importe que les scories soient très-fusibles, ce qui dépend des proportions entre l'oxide ferreux et l'acide silicique; car, quand les scories deviennent épaisses et peu fusibles, elles retiennent les parcelles de sulfure cuivreux, qui ne sont pas assez lourdes pour gagner le fond, et que l'on perd avec les scories. Le sulfure cuivreux, ainsi fondu, est appelé *matte;* il contient encore beaucoup de sulfure ferreux.

On concasse la masse, et on la grille dans des fourneaux particuliers, sous des hangars. Pendant cette opération, qui dure plusieurs semaines, et qui exige des ouvriers exercés et intelligens, le cuivre se convertit en oxide cuivrique. Pour réduire celui-ci, on le fait fondre avec du charbon et avec des minéraux quartzifères; l'acide silicique de ces derniers s'empare de l'oxide ferreux et passe avec lui à l'état de scories. Le cuivre réduit, qui renferme encore du fer, du soufre, de l'argent, et assez souvent du cobalt et du nickel, reçoit le nom de *cuivre noir* ou *cuivre cru.* On le purifie par la fusion dans un fourneau particulier, en faisant jouer le vent d'un soufflet très-fort à la surface de la masse fondue; le soufre, le fer et en général tous les corps plus combustibles que lui, s'oxident et se scorifient. Pour procéder à cette purification, on prend ordinairement une masse de cuivre ayant trois pieds de diamètre et deux pieds de hauteur. Quand elle est assez purifiée, on la remue avec un bâton, et l'on jette de l'eau sur la surface du métal; il se forme alors une croûte solide, que l'on enlève : on continue de la même manière, jusqu'à ce que toute la masse de cuivre soit solidifiée et enlevée. Le métal, ainsi purifié, est appelé *cuivre rosette.* Pendant cette opération, il se passe un phénomène, dont on n'a pas encore pu se rendre compte d'une manière satisfaisante : quand le cuivre est resté liquide et découvert pendant quelque temps, durant lequel les ouvriers ont soin de l'écumer fréquemment, il se manifeste souvent une espèce d'ébullition; des bulles nombreuses viennent crever à la surface du métal fondu, et produisent un jaillissement de

cuivre métallique, qui, quand on promène une pelle de fer à la surface du métal, retombe sur la pelle à l'état de poudre extrêmement fine, entièrement composée de grains arrondis (1). Au lieu de refroidir le cuivre fondu avec de l'eau, et de lui donner la forme de rosettes, on a commencé, dans quelques pays, à le couler en petits lingots ; ce qui est beaucoup plus commode pour le consommateur.

Le cuivre pur a une couleur rouge; quand on le saisit avec les mains suantes, il leur communique une odeur particulière, très-désagréable. C'est un des métaux les plus malléables. On peut le réduire en feuilles extrêmement minces, et le tirer en fils très-fins. Cependant sa ténacité est si grande, qu'un fil de cuivre, du diamètre de $\frac{75}{1000}$ de pouce, supporte, d'après Sickingen, un poids de 302 livres, sans se rompre. Le cuivre fond à 27 degrés du pyromètre, environ + 788 degrés du thermomètre, et quand on le laisse refroidir avec lenteur, il cristallise. Suivant Seebeck, les cristaux qui se forment pendant le refroidissement du cuivre fondu, n'appartiennent pas au système régulier, mais au système rhomboëdrique ; tandis que les cristaux que l'on trouve dans le règne minéral, et ceux que l'on obtient par la voie humide, en précipitant le cuivre par le fer

---

(1) Lucas, qui a trouvé que l'argent absorbe, pendant sa fusion, de l'oxigène, qu'il abandonne au moment de la solidification, a cherché d'établir qu'il en était de même pour le cuivre, d'où il résulterait, que le phénomène dont nous avons parlé, proviendrait du dégagement de l'oxigène. Pour prouver qu'il se dégage de l'oxigène, il s'appuie sur ce que le cuivre fondu, versé dans l'eau, lance celle-ci avec violence de tous côtés, ce qu'il attribue à un dégagement rapide de gaz. Mais Chaudet a démontré que des métaux plus oxidables que le cuivre, par exemple, le zinc, le bismuth et l'antimoine produisent les mêmes explosions, quand on les verse, à l'état de chaleur rouge, dans l'eau, et qu'une très-petite quantité de cuivre dans l'argent, par exemple, deux pour cent, empêche ce dernier d'absorber de l'oxigène, et par conséquent de rocher. On croit, qu'en remuant le cuivre fondu avec un bâton, les gaz combustibles qui se développent du bois, absorbent l'oxigène.

(*cuivre de cémentation*), rentrent dans le système régulier. Les cristaux occupent, suivant leur forme, une place différente dans la série thermoélectrique. A la chaleur rouge, le cuivre est peu malléable. Le cuivre est un des meilleurs conducteurs du calorique, et c'est sans doute pour cela que les moules dans lesquels on veut le couler, doivent être parfaitement secs; car la moindre humidité produit une forte explosion, par laquelle la masse rouge est lancée de tous côtés. La pesanteur spécifique du cuivre fondu varie, parce qu'il contient fréquemment de petites cavités; de là une grande diversité dans les données. D'après l'évaluation qui paraît la plus exacte, la pesanteur du cuivre fondu est de 8,85; celle du cuivre laminé ou forgé, de 8,95. Brisson porte ce dernier à 8,878, et Hatchett a trouvé la pesanteur spécifique du cuivre de Fahlun le plus pur, de 8,895. Suivant Herapath, la densité du cuivre rosette, qui n'a pas été remué avec un bâton, ne s'élève qu'à 8,51, tandis que celle du cuivre rosette ordinaire est de 8,843, et celle du cuivre fondu et refroidi dans un creuset, de 8,9. J'ai trouvé la pesanteur spécifique du cuivre fondu de 8,83; celle du même cuivre tiré en un cylindre épais de deux lignes, de 8,9463, et celle du cylindre aplati dans sa longueur, de 8,9587.

Le cuivre a peu d'affinité pour l'oxigène. L'oxide cuivrique est réduit, par le gaz hydrogène, bien au-dessous du rouge. Si l'on chauffe de l'oxide cuivrique dans une petite cuiller de fer, à laquelle est fixé un bouchon de liége, et qu'on l'introduise rapidement dans un flacon rempli de gaz hydrogène, de manière que celui-ci se trouve fermé par le bouchon, l'oxide devient rouge à l'instant même, et paraît brûler, tandis que la paroi intérieure du flacon se couvre d'eau. Après le refroidissement, on trouve que le cuivre est réduit. Si l'on fait passer lentement un courant de gaz hydrogène à travers une boule de verre remplie d'oxide cuivrique, et qu'on chauffe très-doucement cette boule, la masse se réduit sans que le cuivre devienne rouge. Si le gaz hydrogène

arrive en trop grande quantité à la fois, l'oxide s'échauffe aisément jusqu'au rouge). Le cuivre réduit au-dessous de la chaleur rouge, possède la propriété de passer, dans l'espace de quelques jours, à l'état d'oxide cuivreux, en absorbant l'oxigène de l'air; tandis que le cuivre qui a été réduit à la chaleur rouge, se conserve à l'état métallique. Ce phénomène, dont la cause a été découverte par Magnus (*voyez* la réduction du fer par le gaz hydrogène), tient à ce que, dans l'état de division extrême où se trouvent les particules du cuivre dans le premier cas, leur affinité s'exerce à des températures moins élevées; tandis que, dans le second cas, la chaleur les a rendues plus cohérentes, de manière qu'alors la cohésion combat les affinités. Quand on fait rougir le cuivre pendant longtemps dans le gaz ammoniaque, il change de couleur, comme je l'ai déjà dit en parlant de l'ammoniaque, devient jaune ou d'un blanc gris, et si cassant, qu'il se brise, pour peu qu'on essaie de le ployer.

Le cuivre ne décompose l'eau à aucune température; et quand on le fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique concentré, il dégage à peine des traces de gaz hydrogène. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec dégagement de gaz acide sulfureux, et, dans l'acide nitrique, avec dégagement de gaz oxide nitrique. Ses dissolutions sont bleues ou vertes. Il ne s'oxide point à l'air, à moins qu'il ne soit en même temps en contact avec de l'eau; car alors il se forme du carbonate cuivrique aux endroits exposés à l'air. A une température élevée, il s'oxide, mais il ne prend pas feu; de là vient que le cuivre, même lorsqu'on l'a amené à la dureté de l'acier, ne donne point d'étincelles avec la pierre à feu; car les particules qui s'en détachent, ne brûlent pas. C'est pour cette raison que, dans les fabriques de poudre, on se sert de cuivre en place de fer pour la plupart des instrumens. A une très-haute température, le cuivre brûle avec une flamme verte; et quand on l'expose à un courant enflammé de gaz hydrogène et de

gaz oxigène, il brûle, d'après Thomson, avec un éclat éblouissant. Lorsqu'on jette le cuivre, ou l'un de ses oxides, dans un feu qui flambe, la flamme prend une couleur verte, qui est d'une grande beauté, surtout quand la flamme n'est pas très-éclatante par elle-même. A une légère chaleur rouge, le cuivre se couvre d'une croûte d'oxide, dont la couleur varie du rouge au noir, suivant la quantité d'oxigène qu'il contient; elle est rouge quand l'air avait un accès moins libre, et alors la surface du cuivre est couverte d'oxide cuivreux. Souvent on transforme la surface des vases de cuivre poli en oxide cuivreux, parce qu'ils résistent ensuite mieux à l'action de l'air et de l'eau; à cet effet, on les enduit d'un mélange d'eau et d'oxide ferrique, et on les chauffe jusqu'à un certain point; après quoi on les nettoie pour enlever l'oxide ferrique (1).

---

(1) Le cuivre peut aussi être converti en oxide cuivreux par la voie humide et avec beaucoup moins de peine qu'en le traitant par l'oxide ferrique. On dissout deux parties de vert-de-gris et une de sel ammoniac dans du vinaigre; on fait bouillir la dissolution, on l'écume et on l'étend d'eau, jusqu'à ce qu'elle n'ait plus qu'une légère saveur de cuivre, et qu'elle ne soit plus précipitée en blanc quand on l'étend davantage. On décante la liqueur limpide, et on nettoie le vase, pour le débarrasser du précipité pulvérulent qui s'est formé pendant qu'on a étendu la dissolution. On fait bouillir de nouveau cette liqueur, mais très-rapidement, afin qu'elle ne se concentre pas; car, sans cette précaution, il se produirait encore un dépôt blanc. Aussitôt qu'elle est en pleine ébullition, on la verse sur la pièce qu'on veut bronzer et qu'on a auparavant très-bien polie. Cette pièce est dans un autre vase, qu'on place de suite sur le feu, afin que la liqueur chaude entre instantanément en ébullition. Si l'on veut bronzer des médailles, on les pose debout sur une grille en cuivre ou en bois, placée au fond du vase. Pour que le bronzé ne devienne pas inégal, il faut avoir soin que les médailles ne se touchent pas. On conçoit d'ailleurs qu'elles doivent être entièrement couvertes de liquide. Quand l'opération a duré cinq minutes, au plus, il faut visiter les pièces. Le cuivre devient d'abord noir, ou d'un bleu très-foncé, passe ensuite au rouge brun, et enfin au rouge foncé; mais, dans ce cas, la pellicule d'oxide est ordinairement épaisse et composée de petites écailles, ce qui fait

Oxides de cuivre. Nous connaissons au cuivre trois degrés d'oxidation : l'oxide cuivreux, l'oxide cuivrique et le suroxide de cuivre.

1° *Oxide cuivreux.* Cet oxide a été découvert par Chenevix. On le rencontre, dans la nature, quelquefois cristallisé en octaëdres réguliers, dont la couleur est d'un rouge brun, ou lorsqu'ils sont transparens, d'un beau rouge de rubis. Leur pesanteur spécifique est de 5,75, selon Leroyer et Dumas, et de 6,05, suivant Herapath.

Pour préparer l'oxide cuivreux, on mêle cinq parties d'oxide cuivrique avec quatre parties de limailles fines de cuivre, ou de cuivre en poudre, tel qu'on l'obtient par le bouillonnement du métal fondu pendant la purification du cuivre rosette (p. 124), et on fait rougir le mélange dans un creuset couvert; ou mieux encore, on dispose des feuilles de cuivre minces avec de l'oxide cuivrique bien pulvérisé en couches alternées, peu

---

perdre à la surface bronzée son éclat et la rend inégale. Dès que la pièce a pris la couleur brune qu'on demande, on enlève le vase du feu, on décante la dissolution, on lave la pièce bronzée plusieurs fois à grande eau, et on la sèche avec le plus grand soin; car, s'il reste la moindre trace de la dissolution de cuivre sur la pièce, il s'y forme du vert-de-gris, quand on l'expose à l'air. Lorsqu'on a un grand nombre de médailles qui doivent avoir toutes la même teinte, il faut les retirer en même temps de la liqueur, sans quoi celles que l'on retire en dernier deviennent plus foncées. Comme il est impossible de les sécher toutes assez vite, on les met dans l'eau pour les garantir contre l'action de l'air, et on les retire les unes après les autres pour les essuyer. En général, il n'y a jamais d'inconvénient à ce que la dissolution de cuivre soit très-faible; l'opération marche un peu plus lentement, mais la réussite en est plus sûre. Si, au contraire, la dissolution est trop forte, le cuivre poli se couvre d'une couche épaisse du précipité blanc, qui prend à l'air une couleur verte; et alors il faut repolir la pièce, parce qu'il n'y a pas d'autre moyen pour enlever la couche verte. Dès que le bronze se détache par places, quand on essuie la pièce avec un morceau de linge, c'est une preuve que la dissolution était trop forte. Une dissolution concentrée par l'ébullition peut être ramenée au point convenable de dilution; à cet effet, on y ajoute ordinairement un peu de vinaigre.

épaisses, et on expose le tout, dans un creuset couvert, à une forte chaleur rouge. L'oxide cuivrique se convertit en oxide cuivreux; le cuivre excédant ne se mêle point avec ce dernier, et il est facile de l'enlever. D'après Becquerel, on peut l'obtenir sous forme cristalline, en décomposant une dissolution de nitrate cuivrique, par une action hydroélectrique tellement faible, que le cuivre n'est réduit qu'à l'état d'oxide cuivreux. A cet effet, on remplit un flacon long et étroit avec la dissolution, on met un peu d'oxide cuivrique au fond, puis on pose une lame de cuivre bien décapée sur l'oxide, et on bouche le flacon hermétiquement. L'oxide cuivrique, comme base salifiable faible, devient électropositif par le contact avec le cuivre négatif, et il se dépose sur ce dernier de petits cristaux cubiques, brillans et de couleur rouge, qui exigent plusieurs mois pour leur formation. L'oxide cuivreux a une couleur rouge cuivrée et ne s'altère pas à l'air. Ses propriétés, comme celles des oxides aureux et platineux, tiennent de celles des sous-oxides et des oxides en *eux*. Les acides étendus le transforment en oxide cuivrique et en cuivre. L'acide nitrique le dissout avec dégagement de gaz oxide nitrique, après l'avoir transformé en oxide cuivrique. L'acide hydrochlorique concentré le dissout sans l'altérer, et produit avec lui une dissolution opaque. Les alcalis caustiques précipitent de cette dissolution de l'*hydrate cuivreux*, qui est d'un jaune vif, et qui se transforme promptement en oxide cuivrique, quand on le laisse à l'air; il faut même des précautions particulières pour éviter, qu'en le lavant et le séchant, il ne passe à l'état d'oxide cuivrique. Il se forme aussi de l'oxide cuivreux, quand on fait digérer de l'ammoniaque caustique avec du cuivre métallique. La dissolution qu'on obtient ainsi, ne se colore point dans des vases fermés; mais, à l'air, elle absorbe de l'oxigène, et prend une couleur bleue. Ce changement est si subit, que quand on verse la liqueur de quelques pieds de haut, par un filet un peu mince,

dans un vase ouvert, elle devient bleue, avant d'être arrivée dans ce vase. Si l'on introduit une lame de cuivre dans la dissolution devenue bleue, et qu'on bouche le vase, la liqueur se décolore au bout de quelque temps, parce que l'oxide cuivrique repasse à l'état d'oxide cuivreux. Cette coloration et décoloration peut être reproduite alternativement, jusqu'à ce que l'ammoniaque soit saturée.

L'oxide cuivreux, fondu avec les flux vitreux, donne un verre rouge de rubis; mais il est difficile d'empêcher qu'il ne s'oxide pendant la fusion, et alors le verre prend une couleur verte. Au chalumeau, on découvre la présence du cuivre dans les flux vitreux, lors même que la couleur ne l'annonce point, en y posant, au moment où ils sont fondus, un peu d'étain, qui réduit de suite l'oxide cuivrique à l'état d'oxide cuivreux, de sorte que le globule devient rouge par le refroidissement. Si la quantité de cuivre était petite, ce globule est transparent; dans le cas contraire, il est opaque. La présence de métaux étrangers rend souvent la couleur foncée, presque noire.

L'oxide cuivreux est formé de 88,78 parties de cuivre et 11,22 d'oxigène, ou 100 parties de métal y sont combinées avec 12,63 d'oxigène.

2° *Oxide cuivrique.* On l'obtient, soit en brûlant du cuivre à l'air libre, soit en décomposant le nitrate ou le carbonate cuivrique, par la calcination. Dans le premier cas, il est beaucoup plus dense et plus pesant que dans le second, et sa pesanteur spécifique est de 6,4. Il est noir comme du charbon, et conserve cette couleur, même quand on le réduit en poudre très-fine. A une très-haute température, il fond, et sa cassure devient cristalline. Au rouge blanc, il se ramollit et s'affaisse. Chauffé au chalumeau, sur du charbon, il fond aisément au feu d'oxidation; mais, au feu de réduction, il se réduit avec une faible détonation, et laisse un bouton métallique. Si l'on verse goutte à goutte une dissolution de cuivre dans une dissolution froide de potasse caustique, il se forme un précipité bleu, volu-

mineux, qui est de l'*hydrate cuivrique*, et qui se conserve à l'air, mais qui est décomposé à la chaleur de l'eau bouillante, même quand il est dans l'eau, et donne de l'oxide cuivrique noir. La couleur de l'hydrate cuivrique étant d'un très-beau bleu, on l'emploie en peinture; mais comme il est très-sujet à noircir pendant qu'on le sèche, sa préparation présente des difficultés. Palmstedt a trouvé que la meilleure manière de le préparer, consiste à verser de la potasse caustique sur du carbonate cuivrique, préalablement traité par l'eau bouillante. L'hydrate qu'on obtient ainsi est grenu, pesant et facile à laver. En y ajoutant de la colle ou du blanc d'œuf, il se conserve mieux en séchant. La liqueur alcaline dissout une portion d'oxide cuivrique combiné avec de la colle, et la dissolution prend une belle couleur violette.

L'oxide cuivrique se dissout facilement dans les acides, et avec dégagement de chaleur; les dissolutions sont d'une belle couleur bleue ou verte, et donnent par l'évaporation des sels cuivriques ayant la même couleur. La potasse et la soude caustiques ne dissolvent pas l'oxide cuivrique par la voie humide; si, au contraire, on le chauffe jusqu'au rouge avec ces alcalis ou avec les terres alcalines, il s'y unit, et la combinaison est verte ou bleue. Il déplace de cette manière l'acide carbonique à la chaleur rouge. Les combinaisons qu'il forme avec les alcalis, sont décomposées par l'eau, qui dissout seulement l'alcali, et laisse la totalité de l'oxide cuivrique. L'ammoniaque caustique dissout les sels cuivriques, en prenant une belle couleur bleue foncée. Quand on verse de l'ammoniaque sur de l'oxide cuivrique pur, et qu'on bouche sur-le-champ le vase qui renferme le mélange, l'alcali dissout peu, ou ne dissout même point d'oxide, et se colore à peine : mais qu'on ajoute à la liqueur seulement une goutte d'un sel ammonique, par exemple, de carbonate, et que l'on agite le mélange, la liqueur prendra à l'instant même une belle couleur bleue, quelquefois assez foncée pour en devenir opaque. Cette expérience paraît démontrer que ce qu'on a regardé

communément comme une dissolution d'oxide cuivrique dans l'ammoniaque, n'est, au fond, qu'une dissolution de soussels doubles dans l'ammoniaque. Si l'on ajoute de la potasse caustique, en assez grande quantité, à une pareille dissolution, il se précipite de l'hydrate cuivrique bleu et grenu, et la liqueur se décolore. Souvent le précipité ne se forme qu'après quelque temps. La liqueur limpide qui reste, contient si peu de cuivre, que le gaz sulfide hydrique n'y produit point de précipité, mais lui fait seulement prendre une teinte jaune brunâtre. L'effet que produit la potasse caustique paraît tenir en partie à ce qu'elle se combine avec l'acide contenu dans la dissolution ammonique, ce qui fait perdre à l'ammoniaque son pouvoir dissolvant. Cependant l'action de la potasse ne consiste pas seulement à s'emparer de l'acide : car, s'il en était ainsi, une faible quantité de cet alcali suffirait pour opérer la précipitation, tandis qu'il en faut d'autant plus, que la liqueur contient plus d'ammoniaque.

L'oxide cuivrique se dissout, par la fusion, dans les flux vitreux, et produit un verre dont la couleur est verte, et, dans de certaines circonstances, bleue. La couleur bleue qu'on a trouvée sur les tableaux du temps des Romains, était un verre bleu en poudre grossière et coloré par l'oxide cuivrique. Cet oxide est tellement soluble dans les huiles, que quand on conserve celles-ci dans des vases de cuivre, elles deviennent vertes.

L'oxide cuivrique est composé de 79,83 parties de cuivre et 20,17 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et 25,266 du second. Il contient par conséquent une quantité d'oxigène double de celle que renferme l'oxide cuivreux.

3° *Suroxide de cuivre.* Il a été découvert par Thénard. On l'obtient en prenant de l'hydrate cuivrique, gélatineux et non grenu, qui n'a point commencé à noircir, et versant dessus, à la température de zéro, une dissolution aqueuse de suroxide hydrique, qui

contient au plus une quantité d'oxigène égale à huit fois le volume du liquide, mais qui peut, sans inconvénient, être plus étendue. On mêle les deux corps avec soin; l'hydrate prend d'abord une couleur verdâtre, et devient d'un brun jaune foncé, dès qu'il est entièrement converti en suroxide. Il faut employer un excès de suroxide hydrique; mais quand le cuivre est suroxidé, il commence à se dégager du gaz oxigène, effet que l'on doit arrêter sur-le-champ, en versant de l'eau dans la liqueur, sans quoi le suroxide de cuivre lui-même finit par se décomposer. On lave cet oxide avec de l'eau, on le presse dans du papier, et on le sèche dans le vide, sur de l'acide sulfurique. A l'état humide, il ne tarde pas à se décomposer de lui-même, en dégageant du gaz oxigène; la décomposition marche bien plus rapidement, quand on y ajoute de la potasse caustique. On peut le conserver sous forme sèche : cependant il se décompose à une température qui ne s'élève pas à celle de l'eau bouillante. Jeté sur des charbons ardens, il produit une légère détonation, et le cuivre se réduit. Il est totalement insoluble dans l'eau, et n'exerce aucune action sur la couleur du tournesol. Les acides le décomposent : il se forme des sels cuivriques et du suroxide hydrique. Il paraît résulter de là que ce suroxide renferme de l'eau combinée, du moins avant la dessiccation. Thénard a trouvé que le cuivre y est combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans l'oxide cuivrique; par conséquent il est formé de 100 parties de métal et de 50,53 d'oxigène. D'après cela, les quantités d'oxigène contenues dans les trois degrés d'oxidation, sont entre elles comme les nombres 1, 2 et 4.

Sulfures de cuivre. Le soufre se combine en plusieurs proportions avec le cuivre.

Sulfure cuivreux. On le prépare en faisant fondre un mélange de cuivre et de soufre. C'est une masse d'un aspect gris noirâtre légèrement métallique, qui fond plus facilement que le cuivre. On l'obtient aussi en faisant

fondre du soufre avec de l'oxide cuivrique. Il est composé de 79,73 parties de métal et 20,27 de soufre, ou de 100 du premier et de 25,42 du second. Sa pesanteur spécifique est de 5,79. J'ai déjà dit que cette combinaison se rencontre dans la nature, soit à l'état de pureté, et portant alors le nom de cuivre gris, soit unie à du sulfure ferrique. On appelle ce dernier composé *pyrite de cuivre;* il contient les deux sulfures en plusieurs proportions définies. Les variétés d'un jaune foncé (cuivre panaché) sont les plus riches en cuivre. Le règne minéral nous offre encore le sulfure cuivreux combiné avec du sulfure d'antimoine, d'argent, de bismuth; dans ces composés, le soufre est presque toujours réparti également entre le cuivre et l'autre métal.

Le sulfure cuivreux est une puissante sulfobase. Il n'est pas décomposé quand on le fait rougir dans le gaz hydrogène. En le faisant fondre avec du carbonate potassique et du charbon, on peut en extraire le métal, d'après les expériences de Berthier; mais sans addition de charbon il ne se décompose point. Le sulfure double ferrique et cuivreux, au contraire, ne donne point de cuivre, même lorsqu'on y ajoute du charbon.

Sulfure cuivrique. On l'obtient, en précipitant un sel cuivrique par le gaz sulfide hydrique. Le précipité est d'abord brunâtre, mais ensuite il devient noir. Après la dessiccation, il a une couleur verdâtre, et rougit du papier de tournesol humide, sur lequel on le pose. Cependant sa saveur n'est point acide. Le sulfure cuivrique ne possède donc pas, au même degré que le sulfure platinique, la propriété de devenir acide par la dessiccation. Exposé à l'action de la chaleur, il donne un peu d'humidité, de l'acide sulfureux, du soufre et du sulfure cuivreux. Il ne se dissout, ni dans les alcalis caustiques, ni, par la voie humide, dans le sulfure de potassium, ni même dans le sulfhydrate ammonique. Mais quand on fait fondre du persulfure de potassium ou de sodium avec du cuivre, on obtient une combinaison de sulfure

cuivrique et de sulfure du métal alcalin; l'eau dissout ce dernier, ainsi que l'excès de persulfure, et laisse le sulfure cuivrique.

Le sulfure cuivrique, qui joue aussi le rôle d'une sulfobase, est composé de 66,296 parties de cuivre et 33,704 de soufre; il renferme par conséquent deux fois autant de soufre que le sulfure cuivreux.

Sulfure de cuivre. Si l'on mêle le bisulfure, le trisulfure, le quadrisulfure ou le persulfure de potassium avec un sel cuivrique, il se forme un précipité d'un brun hépathique, qui peut être lavé à l'eau bouillante, sans subir d'altération, et qui devient noir par la dessiccation. Cette combinaison, encore humide, se dissout, dans les carbonates alcalins, en colorant la liqueur en brun jaunâtre. Sa composition dépend de la quantité de soufre contenue dans le sulfure de potassium dont on s'est servi, et le cuivre peut y être combiné avec quatre à dix fois autant de soufre que dans le sulfure cuivreux, sans que cette différence influe sensiblement sur les propriétés extérieures du composé.

Phosphure de cuivre. Le cuivre s'unit aisément au phosphore. La combinaison est d'un gris clair, douée de l'éclat métallique, dure, cassante, et plus fusible que le cuivre. Il est facile de la décomposer par le grillage. Si l'on répand du phosphore sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge, le mélange ne tarde pas à fondre, et à se transformer en une masse cassante, d'un gris clair, qui renferme un cinquième de son poids de phosphore; si l'on expose ensuite cette masse à une chaleur soutenue, sous une couche de verre fondu, les cinq sixièmes du phosphore, qui avait été absorbé par le cuivre, se dégagent, et il reste un composé qui ne peut pas être détruit par la chaleur seule, et qui contient 7,7 pour cent de phosphore. Quand on chauffe doucement l'oxide, le sulfure ou le chlorure cuivrique dans du gaz phosphure trihydrique, on obtient de l'eau, ou du sulfide hydrique, ou de l'acide hydrochlorique, et en outre un phosphure de cuivre qui est composé de 75,16 par-

ties de cuivre et 24,84 parties de phosphore, et qui se transforme, par l'oxidation, en phosphate sesquicuivrique. En chauffant, dans un courant du même gaz, l'oxide, le sulfure ou le chlorure cuivreux, on obtient un autre phosphure, qui renferme moitié moins de phosphore que le précédent, et qui, par conséquent, est composé de 85,82 parties de cuivre et 14,18 de phosphore.

On obtient aussi un phosphure de cuivre, quand on précipite un sel cuivrique par du gaz phosphure trihydrique; mais sa composition varie suivant le degré de concentration de la liqueur, et suivant la température, parce que l'oxide cuivrique abandonne son oxigène, tant au phosphore qu'à l'hydrogène. D'après les essais de Landgrebe, on obtient de cette manière un composé qui se présente, après la dessiccation, sous forme d'une légère poudre noire, et qui, chauffé jusqu'au rouge obscur dans un creuset d'argile, ne fond pas, et ne subit aucune perte. Quand on le chauffe au chalumeau, sur du charbon, il fond en un grain dont la cassure est blanche et douée de l'éclat métallique. Suivant H. Rose, la poudre foncée, qui se précipite d'une dissolution cuivrique, quand on y fait passer un courant de gaz phosphure trihydrique, est du cuivre pur, et présente, après la dessiccation, tous les caractères extérieurs du cuivre.

Une petite quantité de phosphore rend le cuivre si dur, qu'on peut l'aiguiser assez pour en faire des instrumens tranchans. J'ai vu un canif de phosphure de cuivre, que Helwig et Hjelm avaient fait faire. Ce phosphure a la couleur du cuivre, mais peu à peu il noircit à l'air.

Le *carbone* se combine aussi avec le cuivre. Une petite quantité de carbone rend le cuivre cassant, et lui fait perdre les propriétés qui le rendent propre à être travaillé. Mais il est facile de brûler le carbone, en faisant fondre le métal.

On ne connaît aucune combinaison du cuivre avec l'hydrogène.

Le cuivre s'unit au *silicium*, quand on réduit ces deux corps ensemble.

Alliages de cuivre. Divers alliages de cuivre sont de la plus haute importance dans l'économie domestique et dans les arts.

Les combinaisons de ce métal avec les radicaux des alcalis et des terres sont encore inconnues.

Le cuivre et le *sélénium* s'unissent avec un phénomène de lumière semblable à celui qui accompagne la combinaison du cuivre avec le soufre. Le composé qui en résulte, fond bien au-dessous du rouge. Il est d'un gris d'acier foncé, sa cassure est compacte, et il ressemble, quant à l'aspect, au sulfure cuivreux. Quand on le soumet au grillage, il se décompose difficilement, donne d'abord beaucoup de sélénium, puis s'altère lentement, et laisse, même après une longue calcination, une masse métallique, non malléable, dont la cassure est d'un gris foncé. Le séléniure de cuivre se trouve dans la nature; on l'a rencontré dans la mine de cuivre de Skrickerum, en Smoland, et au Hartz. Quand on précipite un sel cuivrique, par le gaz sélénide hydrique, on obtient un composé qui renferme deux fois autant de sélénium que le séléniure précédent. Il est noir, devient gris par la dessiccation, et lorsqu'on le raie, il donne un trait métallique gris. Soumis à la distillation, il abandonne la moitié du sélénium, et laisse le séléniure précédent.

Le cuivre se combine avec l'*arsenic*, mais il ne retient pas ce métal, dont la plus grande partie se volatilise. On obtient cet alliage en jetant de l'arsenic sur du cuivre chauffé au rouge, ou bien en chauffant un mélange d'acide arsénieux, de charbon en poudre et de tournure de cuivre, sous un flux de verre. L'arséniure qui en résulte est blanc, cassant, et se ternit à l'air. Quand on le calcine long-temps à l'air libre, la plus grande partie de l'arsenic se volatilise, et le cuivre devient plus malléable; cependant le résidu conserve encore une teinte jaunâtre.

Parties égales de cuivre et d'*argent* donnent un al-

liage jaune, semblable au laiton, qui prend, par l'addition de deux pour cent d'arsenic, une couleur blanche et argentine, sans perdre sa ductilité. Cinq pour cent d'arsenic le rendent cassant.

Le cuivre forme avec le *molybdène* un alliage rouge pâle, qui est un peu ductile, quand ce dernier métal ne prédomine pas.

La combinaison du cuivre avec le *tungstène* se présente sous forme d'une masse poreuse, de couleur brune foncée, qui est un peu malléable.

On n'a pas pu l'allier au titane.

Il est facile de l'unir, par la fusion, au *tellure* et à l'*antimoine;* l'alliage est d'un rouge pâle, quand le dernier de ces métaux y est en faible quantité. Parties égales de cuivre et d'antimoine forment une masse métallique cassante dont la couleur est violette.

Une partie d'*iridium* forme, avec quatre parties de cuivre, un alliage malléable, d'un rouge pâle.

En traitant de l'or, du platine et de l'argent, j'ai décrit les alliages de chacun de ces métaux avec le cuivre.

Le cuivre s'unit très-difficilement au *mercure*. Pour se procurer un amalgame de cuivre, on précipite une dissolution de cuivre par le zinc, et on lave bien le précipité, ou bien on réduit l'oxide cuivrique par le gaz hydrogène, et on verse quelques gouttes de nitrate mercureux sur le métal réduit, qui passe alors à l'état d'amalgame; on le broie ensuite avec trois fois son poids de mercure, et on chauffe le mélange dans un creuset. L'amalgame est d'un rouge clair.

Je parlerai à l'article du zinc et de l'étain des alliages que ces métaux forment avec le cuivre, et qui constituent le laiton et le bronze. Ici je dirai seulement quelques mots de l'*étamage* qu'on donne aux ustensiles en cuivre. On nettoie bien avec du sablon le côté intérieur du vase de cuivre, de manière à rendre sa surface parfaitement nette; on frotte ensuite celle-ci avec une dissolution concentrée de sel ammoniac, ou on la saupoudre avec de la résine, ou bien on emploie ces deux ingrédiens à la fois; puis on expose le vase au feu, de manière à ce

qu'il acquière sur tous les points une température égale ou un peu supérieure à celle de l'étain fondant. Le sel ammoniac sert à dissoudre l'oxide cuivreux qui se forme, et la résine est ajoutée pour le réduire. Quand le métal est assez chaud, on verse dessus de l'étain fondu, que l'on étend à sa surface avec un linge grossier, jusqu'à ce qu'elle soit couverte partout d'une légère couche d'étain; on enlève ensuite l'étain qui est de trop, soit en le versant hors du vase, soit en l'essuyant. Cette opération est si simple, et il est si important qu'elle soit exécutée de temps à autre sur les ustensiles de cuisine, que, dans ces derniers temps, on a commencé à la faire exécuter par les domestiques.

On connaît les usages nombreux du cuivre dans l'économie domestique et dans les arts. Ses oxides et ses sels colorés sont employés en peinture, en pharmacie et en médecine. Ils sont astringens et fortifians; à forte dose, ils excitent des vomissemens, et pris en plus grande quantité encore, ils exercent une action vénéneuse sur l'économie animale, occasionnent des coliques, des vomissemens, la diarrhée, etc. La meilleure manière de combattre ces accidens, consiste à faire avaler au malade une grande quantité d'eau très-sucrée. L'action du sucre est si énergique, que, d'après les essais d'Orfila, une dose de vert-de-gris, qui tuerait un chien dans l'espace de deux heures, ne lui cause aucune incommodité quand on la lui fait prendre mêlée avec beaucoup de sucre. Duval injecta dans l'estomac d'un chien, deux onces de vert-de-gris dissous dans du vinaigre, et, après quelques minutes, quatre onces de sirop de sucre; dans l'intervalle d'une demi-heure, il lui administra encore deux fois la même dose de sirop, en sorte que l'animal prit en tout douze onces de sirop. Les symptômes d'empoisonnement, qui s'étaient manifestés d'abord, cessèrent, et le chien conserva la santé. A l'extérieur, les préparations de cuivre produisent un effet astringent, lorsqu'on les emploie en petite dose, tandis qu'en plus grande quantité elles sont irritantes, ou

même corrosives. On se sert dans les officines du sulfate, de l'acétate et du sousacétate cuivriques, ainsi que du soussulfate double cuivrique et ammonique.

10. *De l'urane.*

L'urane a été découvert par Klaproth, en 1789, dans un minéral de Johann-Georgenstadt, qui porte le nom de *pechblende* (urane oxidulé, Naüy), et qui est formé en grande partie d'oxide uraneux. Depuis on a trouvé aussi l'oxide uranique dans le même endroit. On rencontre dans la nature le phosphate uranique, désigné sous le nom d'*uranite;* enfin, l'oxide uranique a aussi été trouvé dans l'yttrotantalite. En général, ce métal est assez rare.

L'urane est un des métaux les plus faciles à réduire; mais, comme il paraît être très-difficile à fondre, on a cru qu'il était tout aussi difficile à réduire. En soumettant l'oxide, dans un creuset de charbon, à une violente chaleur, Klaproth obtint une masse grise, cohérente, dure et poreuse, prenant sous la lime l'éclat métallique et une couleur gris d'acier, et changeant très-peu à la flamme du chalumeau. Richter employa, pour la réduction de l'urane, 300 grains d'oxide uranique, 150 grains de charbon en poudre, 360 grains de potasse et 240 grains d'acide silicique, et exposa le mélange à la chaleur qu'on emploie ordinairement dans les essais des mines de fer; il obtint de cette manière un régule bien fondu, pesant 80 grains. La surface de ce régule était lisse, sa couleur d'un gris d'acier, et il offrait des traces d'une cristallisation réticulée. Il était très-aigre, et avait une cassure à grain fin. Il est à présumer que le régule de Klaproth était du carbure d'urane, et que celui de Richter contenait, outre le carbone, du silicium et peut-être du potassium. Buchholz, qui avait trouvé que l'oxide uranique ne renferme que très-peu d'oxigène, mêla 100 grains de cet oxide avec 5 grains de charbon en poudre, et couvrit la masse, dans un creuset, avec une couche de charbon pulvérisé. Le creuset fut exposé, pendant trois heures, à la chaleur la plus

violente que l'on put produire. L'oxide avait fourni une masse, non fondue, mais affaissée, de petits cristaux, faciles à séparer les uns des autres, et jouissant d'un faible éclat métallique. Ces cristaux ne s'altéraient pas à l'air, étaient très-cassans, prenaient feu quand on les chauffait, et brûlaient sans flamme, en se transformant en oxide vert. Leur pesanteur spécifique était de 9,00. Arfvedson a trouvé, qu'on parvient facilement à réduire l'oxide uranique dans un tube de verre, en y faisant passer un courant de gaz hydrogène, pendant qu'on le chauffe doucement à la flamme d'une lampe à esprit de vin. Il se réduit, par ce moyen, plus facilement que l'oxide plombique, et se présente, après la réduction, sous forme d'une poudre d'un brun de cannelle, qui n'a rien de métallique. Si, au lieu d'employer de l'oxide uranique, on prend du chlorure double uranique et potassique, et qu'on le fasse rougir dans un courant de gaz hydrogène, le sel fond, et l'urane qu'il renferme est réduit, pendant qu'il se dégage du gaz acide hydrochlorique. Le métal réduit se dépose sous forme de petits octaëdres réguliers, que l'on obtient à l'état de pureté, en dissolvant le chlorure potassique dans l'eau. Ces cristaux ont un très-grand éclat métallique, et une couleur grise foncée, presque noire. En les regardant au soleil, avec une loupe, on trouve qu'ils sont transparens et d'un brun foncé. Par la trituration, ils perdent totalement l'aspect métallique, et se transforment en une poudre d'un rouge foncé; Arfvedson pense que si la couleur de cette poudre est plus foncée, que celle de l'urane qu'on obtient par la réduction de l'oxide uranique, cela tient à ce que dans ce dernier cas, l'urane a moins de densité. On voit, d'après cela, que l'urane partage avec le sélénium, le tantale, le titane et peut-être quelques autres métaux, la propriété de n'avoir l'apparence métallique, que quand il est fondu ou cristallisé. La translucidité lui est commune avec le sélénium. Il ne se dissout pas dans les acides sulfurique et hydrochlorique, même quand ils sont concentrés. L'a-

cide nitrique, au contraire, le dissout facilement et avec dégagement de gaz oxide nitrique. Il n'est réduit, de ses dissolutions, ni par aucun autre métal, ni, que l'on sache, par l'action de la pile électrique.

Oxides d'urane. On ne connaît à ce métal que deux degrés d'oxidation : l'oxide uraneux, et l'oxide uranique.

1° *Oxide uraneux.* Le procédé le plus avantageux pour le préparer, consiste à l'extraire de l'urane oxidulé natif, qui contient, d'après les expériences d'Arfvedson, plusieurs autres métaux, tels que le plomb, le cuivre, le cobalt, le zinc, le fer, l'arsenic, et en outre du soufre; la plupart de ces corps ont été rencontrés, en plus ou moins grande quantité, dans les oxides d'urane examinés avant ce chimiste. D'après Arfvedson, on extrait l'oxide uraneux du minéral précipité par le procédé suivant : on dissout le minéral dans l'eau régale, on décante la dissolution du résidu de soufre et de gangue, et l'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur. Il se forme alors un précipité rouge brun, qui est une combinaison de sulfide arsenique avec le sulfure cuivrique et le sulfure plombique (sulfarséniate cuivrique et plombique); après la précipitation totale du cuivre et du plomb, il ne se précipite plus que du sulfure d'arsenic jaune. On sépare le précipité, on chasse le sulfide hydrique en faisant bouillir la liqueur, et, au moyen de l'acide nitrique, on fait passer le fer à l'état d'oxide ferrique. On verse ensuite de l'ammoniaque caustique dans la liqueur, et le précipité, formé d'oxides uranique, ferrique, cobaltique et zincique, est lavé, puis traité par une dissolution étendue de carbonate ammonique, qui laisse l'oxide ferrique, et dissout les autres oxides. On fait bouillir la dissolution jaune, jusqu'à ce que tout le carbonate ammonique soit volatilisé : les oxides se précipitent. On les lave, on les sèche, et, après les avoir calcinés, on verse dessus de l'acide hydrochlorique; quand il ne reste plus qu'une poudre très-fine, d'un gris foncé, on recueille celle-ci sur un filtre, et

on la lave bien. La calcination du mélange d'oxides et le traitement par l'acide hydrochlorique sont faciles à concevoir; en effet, l'oxide uranique pur se convertit au feu en oxide uraneux, mais la portion qui est combinée avec une base salifiable, conserve son oxigène, et forme une espèce de sel, dans lequel l'oxide uranique joue le rôle d'acide. L'oxide uraneux calciné est à peu près insoluble dans l'acide hydrochlorique étendu, tandis que l'oxide uranique et la base combinée avec lui s'y dissolvent (1). L'oxide uraneux qu'on obtient de cette manière, se dissout, à l'aide de la chaleur, dans l'acide sulfurique concentré. L'acide hydrochlorique concentré en dissout aussi une petite quantité. L'acide nitrique le dissout facilement, avec dégagement de gaz oxide nitrique, et le transforme en oxide uranique. Quand on verse de l'alcali caustique dans la dissolution d'un sel uraneux, il se précipite de l'*hydrate uraneux*, gris verdâtre, qui ne tarde pas à devenir jaunâtre, et finit par se convertir totalement en oxide uranique, aux dépens de l'air. Quelquefois cet hydrate est brun, ou même pourpre; je ne déciderai pas si ces teintes proviennent ou non d'une combinaison des deux oxides entre eux. Si l'on chauffe la liqueur contenant le précipité d'hydrate uraneux, celui-ci prend une couleur plus foncée, perd son eau combinée, et devient moins soluble dans les acides. Si l'on précipite un sel uraneux par le carbonate ammonique, le précipité se redissout dans un excès de carbonate, et la liqueur devient verte.

D'après les expériences d'Arfvedson, l'oxide uraneux est formé de 96,443 parties d'urane et 3,557 d'oxigène, ou 100 parties de métal y sont combinées avec 3,688 d'oxigène. J'ai obtenu exactement le même résultat. Cet oxide est donc, de toutes les bases salifiables connues jusqu'à ce jour, celle qui contient le moins

(1) Pour extraire de l'oxide uranique pur de cette dissolution, il faut y verser un excès d'ammoniaque, calciner le précipité qui se forme, et le traiter ensuite par l'acide hydrochlorique.

d'oxigène. Il donne avec les flux un émail très-noir, dont Frick se sert dans la manufacture de porcelaine, à Berlin, pour peindre en noir sur la porcelaine : il surpasse, par la pureté de sa teinte, tous les autres noirs dont les émailleurs se servent.

2° *Oxide uranique.* Il est jaune, et se rencontre à l'état d'hydrate dans la nature, quoique rarement. On n'est pas encore parvenu à l'obtenir parfaitement pur; de sorte qu'il est inconnu sous cette forme. Si l'on cherche à précipiter un sel uranique par une base quelconque, l'oxide uranique se combine avec cette base, et ce que l'on regarde comme de l'hydrate uranique, n'est réellement qu'une combinaison saline dans laquelle l'oxide uranique joue le rôle d'acide. Le seul moyen pour obtenir de l'hydrate uranique pur, consiste à laver l'hydrate uraneux dans un espace privé d'oxigène, et à le laisser ensuite s'oxider à l'air. Selon Chevreul, l'hydrate uranique réagit comme un acide sur le papier de tournesol, mais il bleuit l'hématine (principe colorant du bois de Campêche), comme font les alcalis. Il est décomposé par la chaleur; il se dégage de l'eau et du gaz oxigène, et il reste de l'oxide uraneux. Lorsqu'on précipite l'oxide uranique par l'ammoniaque caustique, le précipité est de l'uranate ammonique, et donne, quand on le chauffe, de l'eau chargée d'ammoniaque et du gaz nitrogène. Si l'on précipite l'oxide uranique par un alcali fixe, ou si la dissolution de l'oxide contient en même temps une terre ou un oxide métallique, ces corps se précipitent avec lui, même quand ils ne sont pas d'ailleurs précipitables par l'alcali. Les combinaisons de l'oxide uranique avec la potasse, la soude, les terres alcalines, les oxides de plomb, de zinc, de cobalt et de nickel, supportent la chaleur rouge sans subir d'altération. L'uranate magnésique peut être chauffé jusqu'au rouge sans se décomposer; mais, au rouge blanc, l'oxide uranique abandonne son oxigène, et passe à l'état d'oxide uraneux : la plupart des uranates, qui ont pour base un oxide métallique, sont dans

le même cas. Arfvedson a fait voir que, quand on calcine l'uranate barytique, ferrique, plombique ou cuivrique dans un courant de gaz hydrogène, il se forme de l'eau, et que la masse, refroidie dans le gaz, a la propriété de prendre feu, à la manière d'un pyrophore énergique, dès qu'on la met en contact avec l'air. D'après l'analyse qu'Arfvedson a faite de l'uranate plomblique calciné dans le gaz hydrogène, ce sel paraît être converti en uranure de plomb, ce qui doit certainement arriver aussi aux uranates à base d'oxides métalliques, qui sont faciles à réduire. Dans une réduction de l'uranate barytique que j'entrepris, je n'obtins pas une quantité d'eau correspondante à l'oxigène de l'oxide uranique et de la baryte, et en introduisant de suite la masse réduite dans de l'eau, elle n'éprouva aucun changement; l'acide hydrochlorique lui enleva la baryte, et laissa l'urane métallique. Une autre partie de la même masse, exposée au contact de l'air, s'échauffa jusqu'au point de rougir. Je donnerai l'explication de ce phénomène, en parlant de la réduction du fer par le gaz hydrogène. La quantité de base, unie à l'oxide uranique, est souvent très-variable; ce qui dépend de ce que, quand on précipite la combinaison au moyen de l'ammoniaque, il se forme aussi de l'uranate ammonique, dont l'ammoniaque est chassée par l'action de la chaleur. D'après quelques essais que j'ai faits sur l'uranate barytique et l'uranate potassique, l'oxigène de la base est, dans les combinaisons avec excès de base, égal à la moitié de l'oxigène de l'oxide uranique, et, dans les combinaisons neutres, égal au tiers; il paraît en outre que les bases fortes, par exemple, la baryte et l'oxide plombique, retiennent, à la chaleur rouge, une quantité d'oxide uranique qui renferme six fois plus d'oxigène que la base. Les uranates alcalins et terreux calcinés ont une couleur orange foncée et très-belle, qui a encore plus d'intensité dans les combinaisons avec excès de base.

L'hydrate uranique se dissout dans les carbonates alcalins, surtout dans les bicarbonates, et quand la liqueur

est concentrée, il s'y dépose, après quelque temps, des cristaux de carbonate double, d'une couleur citrine. Il faut que la dissolution dans le carbonate ammonique, soit bien étendue pour que ces cristaux ne s'y forment pas, et une fois qu'ils ont pris naissance, ils ont besoin d'une grande quantité du dissolvant pour se redissoudre. En faisant bouillir cette dissolution, l'ammoniaque se volatilise, et l'oxide uranique se précipite sous forme d'une poudre grenue, d'un jaune clair. Le précipité contient de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, qui ne peuvent point être enlevés par l'eau. Si l'on prolonge beaucoup le lavage, l'oxide uranique passe peu à peu à travers le filtre, et forme un lait jaunâtre. Dans les analyses, il faut donc laver cet oxide avec une dissolution de sel ammoniac, ce qui n'empêche pas qu'on trouve toujours dans la liqueur des traces d'oxide uranique, de sorte que, dans les expériences analytiques, il est assez difficile de le séparer, sans perte, des autres corps. Quand on fait rougir les cristaux qui se déposent d'une dissolution d'oxide uranique dans le bicarbonate potassique, il se dégage de l'acide carbonique, la masse devient d'un rouge briqueté, et l'eau en extrait une grande quantité de carbonate potassique, en laissant de l'uranate potassique. Lorsqu'on calcine ce dernier dans un courant de gaz hydrogène, on obtient une combinaison d'oxide uraneux et d'hydrate potassique, qui ne s'échauffe point à l'air : l'eau n'en extrait qu'un peu de potasse; les acides dissolvent l'alcali, et laissent de l'oxide uraneux tellement divisé, qu'il passe à travers le filtre.

L'oxide uranique s'unit aux acides, et forme avec eux des sels d'un jaune citrin, qu'il est difficile d'obtenir neutres. Comme tous les oxides qui jouent le rôle d'acide aussi bien que celui de base, l'oxide uranique forme des sels doubles, d'une beauté remarquable. Les sels simples perdent leur acide au feu, les sels doubles le retiennent beaucoup plus fortement.

En recherchant la composition de l'oxide uranique, Arfvedson a trouvé, dans quelques expériences, que le

rapport de l'oxigène de l'oxide uranique à celui de l'oxide uraneux, était :: 2 : 3; dans d'autres expériences, :: 3 : 5; toutefois, il regarde le premier résultat comme plus vraisemblable. Mes propres expériences à ce sujet m'ont donné des résultats qui se rapprochaient, tantôt de l'un de ces rapports, tantôt de l'autre; mais la plupart s'accordaient avec la proportion 2 : 3, ce qui correspond aussi à la capacité de saturation de l'oxide uranique, comme acide. D'après cela, l'oxide uranique est formé de 94,76 parties d'urane et 5,24 d'oxigène, et 100 parties de métal y sont combinées avec 5,529 d'oxigène, c'est-à-dire avec une fois et demie plus d'oxigène que dans l'oxide uraneux.

Sulfure d'urane. L'urane a très-peu d'affinité pour le soufre. Klaproth et Buchholz ont essayé d'obtenir du sulfure d'urane, en calcinant l'oxide uranique avec du soufre. Il se dégage du gaz acide sulfureux, mais le résidu n'est que de l'oxide uraneux. Arfvedson fit passer un courant de gaz sulfide hydrique sur de l'oxide uraneux contenu dans un tube de verre, qu'il avait chauffé jusqu'au rouge : il se dégagea de l'eau et de l'acide sulfureux, et l'urane fut réduit à l'état métallique. La cause de la non-réussite paraît tenir à ce que le soufre et l'hydrogène contribuent tous deux à réduire l'oxide uraneux, et qu'ensuite l'urane métallique n'a point le pouvoir de décomposer le gaz sulfide hydrique. H. Rose fit passer des vapeurs de sulfide carbonique sur de l'oxide uraneux, qui était exposé, dans un tube de porcelaine, à une forte chaleur rouge; il parvint ainsi à obtenir du sulfure d'urane, d'un gris plombé presque noir, et donnant, par le frottement, une trace métallique grise. Au feu, ce sulfure brûle et se convertit en oxide uraneux : l'acide hydrochlorique l'attaque fort peu; mais l'acide nitrique le dissout, même à froid, en laissant du soufre. On avait prétendu que le sulfure d'urane, préparé par la voie humide, était d'un brun chocolat : c'est une erreur; car cela n'arrive, comme je l'ai démontré plus haut, que quand la dissolution contient de l'arsenic, du

cuivre ou du plomb. Lorsqu'elle en est exempte, les sulfhydrates en précipitent du sulfure d'urane noir; quand on ajoute un excès du précipitant, une petite quantite du sulfure se redissout, et la liqueur prend une teinte brune foncée, et finit par devenir opaque. Si on lave le précipité sur un filtre, l'eau de lavage en dissout un peu, et prend une teinte brune foncée; si, avant qu'il ne soit complètement lavé, on l'expose, encore humide, à l'air, et qu'on l'y laisse pendant long-temps, avec la précaution d'éviter qu'il sèche, il devient peu à peu jaune, et prend, au bout de quelques semaines, une teinte orange. On obtient la même combinaison, quand on délaie dans l'eau de l'hydrate uranique contenant de l'alcali, qu'on fait passer lentement un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, en la remuant toujours, et qu'on arrête l'opération lorsque la couleur a atteint l'intensité convenable. Si l'action du sulfide hydrique n'est pas suspendue à temps, l'oxide se convertit totalement en sulfure et devient noir. Ce composé paraît être un oxisulfure, c'est-à-dire une combinaison de sulfure d'urane et d'oxide uranique. Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxide uraneux. L'acide hydrochlorique le dissout avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et en laissant du soufre. En lavant bien et séchant le sulfure d'urane, préparé par la voie humide, on obtient une masse noire, agglomérée et dure, qui ne renferme point de sulfure, et consiste en un mélange intime de soufre et d'oxide uraneux. Quand on met cette masse en digestion dans l'acide hydrochlorique, l'oxide uraneux s'y dissout peu à peu sans dégagement de gaz, en produisant une liqueur verte, et le soufre reste sous forme de légers flocons.

On ne connaît point encore de combinaisons de l'urane avec le phosphore, le carbone, le bore et l'hydrogène.

Le *potassium* réduit l'oxide uraneux, et forme, avec l'urane, un alliage qui s'enflamme de lui-même à l'air.

J'ai déjà indiqué comment on doit procéder pour obtenir de semblables alliages, en réduisant les uranates métalliques au moyen du gaz hydrogène. Tous ces composés, ceux du moins qu'on a examinés jusqu'à ce jour, sont pyrophoriques.

11. *Du bismuth.*

Le bismuth était déjà connu des Anciens, qui le confondaient souvent avec le plomb et l'étain. Stahl et Dufay montrèrent les premiers que c'est un métal particulier, bien distinct de tous les autres. On le trouve presque toujours à l'état natif; quelquefois aussi la nature nous l'offre combiné avec du soufre, et très-rarement oxidé. La plupart du temps on l'extrait des mines de bismuth natif que l'on rencontre en Saxe, en Bohême et en Transylvanie. A cet effet, on entoure le minerai de charbon ou de bois, que l'on allume : le métal entre en fusion et se rassemble dans une cavité creusée sous le four. En 1770, quand on cherchait à découvrir des métaux à Gregersklack, près du Bispberg, dans la province de Dalarne, et qu'on appliqua du feu à la roche pour la faire éclater, il s'en écoula une quantité considérable de bismuth fondu. Depuis on a cherché ce métal dans le même endroit; mais on n'en a trouvé que quelques morceaux pour les collections. Le bismuth, extrait de sa gangue par la fusion, est versé dans le commerce à un prix qui n'est pas élevé, comparativement à sa rareté dans la nature. Dans cet état, il n'est cependant pas pur; car il renferme du fer, de l'arsenic et peut-être d'autres métaux encore. Pour le purifier, on le dissout dans l'acide nitrique; on mêle la dissolution limpide avec de l'eau, qui précipite le bismuth et retient les autres métaux; on sèche le précipité, on le mêle avec un peu de flux noir, et on le réduit, à une douce chaleur, dans un creuset, au fond duquel le métal se réunit en un culot. Chaudet indique la méthode suivante : on fond le bismuth du commerce dans

un test ou dans une coupelle semblable à celles qu'on emploie ordinairement pour la coupellation de l'argent; le métal s'oxide et est absorbé par le test. En mêlant ensuite la masse du test avec deux parties de flux noir, et chauffant le mélange, le bismuth se réduit. En répétant encore une fois la même opération, on obtient du bismuth assez pur.

Le bismuth est blanc, et ressemble beaucoup à l'antimoine; mais il tire un peu sur le rouge, et sa texture offre une cristallisation plus prononcée. Il a beaucoup d'éclat, est très-cassant et facile à pulvériser. Cependant Chaudet prétend qu'à l'état de pureté parfaite, il jouit d'une certaine flexibilité. Un lingot de bismuth, ayant $\frac{1}{10}$ de pouce de diamètre, supporte, d'après Muschenbrock, un poids d'environ 48 livres. Ce métal a beaucoup de tendance à cristalliser. On l'obtient avec la plus grande facilité à l'état cristallin, quand on en fait fondre une certaine quantité, par exemple, deux livres, dans un creuset d'argile entouré de sable et placé dans un autre creuset plus grand, et qu'on le laisse ensuite refroidir; le refroidissement s'opère avec lenteur, à cause de l'épaisseur des corps dont il est entouré. Dès que le métal est figé sur les bords et à la surface, on pratique un trou dans la croûte, et on décante la partie encore liquide. Le creuset étant refroidi, on frappe dessus pour faire tomber le culot métallique, que l'on partage en deux; on trouve alors sa face interne tapissée de cristallisations en escalier et pyramidales, qui ressemblent parfaitement aux cristaux du sel marin. La forme primitive du bismuth, comme celle de la plupart des métaux, est l'octaëdre régulier. Sa pesanteur spécifique est de 9,83; mais, en le martelant avec précaution, on peut le comprimer assez pour qu'elle arrive jusqu'à 9,8827. Il est plus fusible que le plomb, et fond, d'après Creighton, à + 246 degrés. Une fois fondu, il se refroidit jusqu'à + 242 $\frac{1}{4}$ degrés, avant de se solidifier. A une haute température il se volatilise, et on peut le distiller en vases clos; il se sublime alors en cristaux feuilletés.

Oxides de bismuth. Le bismuth se combine aisément avec l'oxigène, et forme avec lui deux oxides.

1° *Sousoxide de bismuth.* Quand du bismuth, finement pulvérisé, reste exposé à l'air, il change peu à peu de couleur, et se convertit en sousoxide brun rougeâtre. On obtient également ce sousoxide, lorsqu'on fait fondre le métal à une douce chaleur, au contact de l'air. Il a été peu examiné. Si l'on fait fondre du bismuth avec du surphosphate sodique, à la flamme du chalumeau, sur un morceau de charbon, et qu'on le chauffe ensuite au feu de réduction, on obtient un verre limpide, qui prend une couleur noire par le refroidissement. Ce phénomène rappelle, à la couleur près, l'action qu'exerce l'oxide cuivreux dans les mêmes circonstances, et paraît indiquer que le sousoxide de bismuth forme des sels, du moins par la voie sèche.

2° *Oxide bismuthique.* Quand on chauffe le bismuth jusqu'au rouge blanc, il prend feu et brûle avec une petite flamme bleue, à peine sensible : le métal, réduit à l'état de gaz, s'oxide, et dépose de l'oxide bismuthique, sous forme d'une poudre jaune. Le bismuth n'est oxidé, à aucune température, par les vapeurs d'eau. Le meilleur moyen, pour se procurer de l'oxide bismuthique, consiste à dissoudre le métal dans l'acide nitrique, à précipiter la dissolution par l'eau et à calciner le précipité. L'oxide qu'on obtient ainsi est d'un jaune de paille, et se fond, à une forte chaleur, en un verre opaque, brun foncé ou noir; ce verre devient, pendant le refroidissement, moins opaque et finit par devenir jaune; quand on le fait fondre avec la silice, l'alumine ou les oxides métalliques, il les dissout facilement. La pesanteur spécifique de l'oxide fondu est de 8,211. L'oxide précipité par l'eau retient de l'acide nitrique. La potasse et la soude caustique l'en débarrassent, et le convertissent en hydrate. Il n'est pas soluble dans un excès d'alcali caustique; le carbonate ammonique le dissout en petite quantité.

D'après Lagerhjelm, 100 parties de métal se combinent avec 11,275 d'oxigène pour donner naissance à

l'oxide bismuthique, de manière qu'il est composé de 89,87 parties de bismuth et 10,13 d'oxigène.

Sulfure de bismuth. Le bismuth se combine facilement avec le soufre; la combinaison a de l'éclat métallique, une texture cristalline et très-peu de fusibilité. Sa pesanteur spécifique est de 7,501. On trouve ce sulfure à l'état cristallisé à Riddarhyttan, dans le Westmanland, et en d'autres endroits. D'après Lagerhjelm, il est composé de 100 parties de bismuth et 22,52 de soufre, ou de 81,51 du premier et 18,49 du second. Lagerhjelm a trouvé que le sulfure de bismuth se dissout, par la fusion, en toutes proportions dans le bismuth pur. L'oxide bismuthique, ainsi que les sels de bismuth sont convertis en sulfure par le sulfide hydrique. Le sulfure ainsi produit, est noir.

Le bismuth a très-peu d'affinité pour le *phosphore.* Si l'on fait tomber du phosphore sur du bismuth fondu dans un matras de verre, le phosphore se sublime, sans se combiner avec le métal, qui n'en retient que des traces. Si, au contraire, on fait arriver du gaz phosphure d'hydrogène dans une dissolution de nitrate bismuthique, il se précipite du phosphure de bismuth noir. Soumis à la distillation, ce phosphure abandonne tout le phosphore, et laisse du bismuth pour résidu.

On ne connaît point encore de combinaison du bismuth avec le carbone.

D'après Ruhland, le bismuth se combine avec l'*hydrogène*, quand on se sert de bismuth, comme conducteur négatif, pour décomposer l'eau, à l'aide de la pile. La surface du métal se noircit, et il se forme un hydrure de bismuth, en dendrites noires.

Alliages de bismuth. Le bismuth s'unit facilement aux métaux, et contribue souvent à la fusibilité de l'alliage.

Il se combine facilement avec les radicaux des alcalis, quand on le fait fondre avec eux. L'eau dissout le métal alcalin, avec dégagement de gaz hydrogène, et laisse le bismuth à l'état pulvérulent. Vauquelin a trouvé qu'en calcinant le bismuth avec du surtartrate potassique, ainsi que je l'ai dit en parlant de l'antimoine, on

obtient un alliage de bismuth et de potassium. Serullas a répété ces expériences, et il a constaté que le sel sodique se comporte de même.

Le bismuth s'unit facilement au *sélénium*, avec un faible dégagement de lumière. L'alliage est liquide à la chaleur rouge, et doué d'une surface miroitante. Après le refroidissement, il se présente sous forme d'une masse brillante, de couleur blanche argentine, et dont la cassure est très-fortement cristalline.

Le bismuth n'a pas plus d'affinité pour l'*arsenic* que pour le phosphore : en soumettant l'alliage des deux métaux à l'action de la chaleur, on peut en chasser l'arsenic, et, d'après Bergman, le résidu de bismuth fondu ne contient que $\frac{1}{15}$ d'arsenic. On obtient cet arséniure, par la voie humide, quand on décompose un sel bismuthique par le gaz arséniure trihydrique; mais ce composé ne résiste pas à la distillation.

Le bismuth forme avec le *tungstène* une masse poreuse, cassante, d'un aspect demi-métallique et de couleur brunâtre.

Il s'allie en toutes proportions à l'*antimoine* et au *tellure*. On trouve, dans le règne minéral, une combinaison de tellure et de bismuth, qui contient aussi un peu de sélénium; mais elle est très-rare. On l'a rencontrée en Hongrie et en Norwége.

Le bismuth se combine avec l'*or*, le *platine*, le *palladium* et le *rhodium*. Les alliages sont cassans. J'en ai déjà parlé en faisant l'histoire de chacun de ces métaux.

L'alliage d'*argent* et de bismuth est aigre; on a proposé de s'en servir, à la place de l'alliage de plomb et d'argent, pour l'affinage de l'argent par la coupellation. Chaudet a trouvé que le bismuth est préférable au plomb, en ce qu'on peut l'employer en moins grande quantité, que son oxide fondu est plus coulant, et pénètre plus facilement dans la coupelle, enfin que l'opération marche avec plus de rapidité. La quantité de bismuth nécessaire pour la coupellation, est à celle du

plomb, en sens inverse de leurs capacités de saturation, c'est-à-dire :: 7,7 : 11,2. Avec cette donnée, on peut calculer la proportion de bismuth d'après celle de plomb; mais le bismuth, indépendamment de son prix plus élevé, a l'inconvénient d'entrer en ébullition et de rocher, quand la coupellation exige une forte chaleur. Souvent l'argent, coupellé par ce moyen, ne prend pas la forme d'un bouton arrondi, et il n'est pas rare qu'il adhère à la coupelle, dont la couleur est beaucoup plus foncée que quand on s'est servi de plomb. En extrayant l'argent de la galène qui se trouve dans la mine de cuivre de Fahlun, il est arrivé quelquefois, que l'argent se figeait vers la fin de l'opération, et produisait une excroissance dont la forme se rapprochait de celle du chou-fleur, et qu'on était obligé de coupeller avec une nouvelle quantité de plomb : on a remarqué que, dans ce cas, il pénétrait aussi de l'argent dans la coupelle. Ayant examiné un échantillon d'argent ainsi figé, j'ai trouvé qu'il contenait du bismuth.

Le bismuth forme avec le *mercure* un amalgame très-liquide. Quand on fait fondre du bismuth avec un poids égal de mercure, et qu'on laisse lentement refroidir le mélange, on obtient des cristaux octaëdriques. On n'a pas examiné si ces cristaux sont du bismuth seul, ou un amalgame de bismuth.

Le bismuth donne avec le *cuivre* un alliage rouge-pâle et cassant.

On emploie le bismuth dans les arts pour préparer différens alliages fusibles, dont on se sert pour souder ou pour prendre des empreintes; en médecine on emploie le sousnitrate et le carbonate bismuthiques, comme de puissans vermifuges et calmans.

12. *De l'étain.*

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus. Il en est déjà fait mention dans les livres de Moïse. On le tire, en Europe, de l'Angleterre, de l'Allemagne, de la Bohême, de la Hongrie, et, hors de l'Europe, de

l'île de Banca, de la presqu'île de Malacca, du Chili et du Mexique. C'est Malacca qui fournit l'étain le plus pur, et Cornouailles, en Angleterre, qui en produit le plus. On le trouve rarement en combinaison avec le soufre; presque toujours on le rencontre à l'état d'oxide stannique, plus ou moins pur. On a trouvé aussi cet oxide en Suède, par exemple, à Finbo dans le voisinage de Fahlun, et dans la mine de fer d'Utö (Outeu), mais en si petite quantité, qu'il ne fournit que des échantillons pour les collections de minéralogie.

L'oxide stannique est le minerai d'étain le plus commun; on ne le rencontre que dans les terrains primitifs, où il est accompagné de l'arsenic, du tungstène, de l'antimoine, du cuivre et du zinc, qui altèrent la pureté de l'étain quand ils se mêlent avec lui, après avoir été réduits pendant le cours des opérations que l'on fait subir au minerai, pour en extraire l'étain. En Cornouailles, l'étain se trouve, tantôt en filons dans les terrains primitifs, tantôt en dépôts particuliers dans les terrains de transition. Dans le dernier cas, l'oxide stannique se présente à l'état de grains arrondis, plus ou moins volumineux, qui forment ensemble une couche couverte par de l'argile et des cailloux roulés. Cet oxide ayant visiblement été enlevé de son site primitif par l'eau, et arrondi sur les angles pendant le mouvement que l'eau lui a fait subir, s'est trouvé par cela même débarrassé des matières métalliques moins dures, lesquelles, étant plus facilement réduites en poudre, ont été entraînées par l'eau. Il en est donc parfaitement exempt, et donne l'étain le plus pur par la simple réduction avec du charbon de bois; cette opération se fait dans des fourneaux particuliers, qui ressemblent à ceux qu'on emploie en Suède pour l'extraction du cuivre. Ce minerai est appelé, en Angleterre, *streamtin;* il donne de 65 à 75 pour cent d'étain. Quant à celui qu'on retire des mines, il faut le débarrasser, par le bocardage et le lavage, de la gangue adhérente, et ensuite le griller pour chasser le soufre, l'arsenic et une partie de

l'antimoine; après quoi on le réduit dans des fourneaux particuliers, avec du charbon de terre. L'étain qu'on obtient par la première fusion, est soumis à la liquation, à laquelle on procède dans un fourneau à réverbère, à l'aide d'une légère chaleur. L'étain pur entre le premier en fusion, et se sépare d'une combinaison moins fusible d'étain, de cuivre, d'arsenic, de fer et d'antimoine. L'étain, ainsi obtenu, s'appelle, en Angleterre, *common grain-tin*. Le résidu est fondu et donne de l'*étain en saumon* (ordinary-tin). Le *grain-tin* se consomme en grande partie en Angleterre même, et les espèces les moins pures sont celles qu'on verse ordinairement dans le commerce. L'étain de Malacca est autant estimé que le *grain-tin* des Anglais; au contraire, celui que l'on tire d'Allemagne est toujours de la qualité de l'*ordinary-tin* des Anglais (1).

---

(1) L'étain du commerce est souvent mêlé avec beaucoup d'autres métaux, soit par fraude, soit par suite du procédé d'extraction; dans cet état, il est impropre à de certains usages, de sorte qu'il est très-utile de pouvoir distinguer l'étain pur de celui qui ne l'est pas, d'autant plus que le timbre est souvent faux. Vauquelin indique les caractères suivans : l'étain pur est d'un blanc argentin; s'il tire sur le bleu ou sur le gris, il contient du cuivre, du plomb, du fer ou de l'antimoine. L'arsenic le rend plus blanc, mais en même temps plus dur. L'étain pur fait entendre, quand on le ploie, un cri fort et unique; tandis que le cri de l'étain impur est faible et se répète rapidement, caractère auquel on reconnaît surtout la présence du plomb et du cuivre. Si l'on coupe un morceau d'étain par la moitié, et qu'ensuite on le rompe, en le ployant plusieurs fois en sens inverse, il s'allonge en cassant, quand il est pur, et les surfaces de la cassure, qui se terminent en pointe, ont une couleur d'un blanc mat, et une apparence pulpeuse et molle. Le plomb, le cuivre et le fer rendent l'étain plus cassant, et lui donnent une cassure grenue et grise. Une des méthodes les plus sûres et les plus faciles pour reconnaître la pureté de l'étain, consiste à le fondre et à le couler en un disque plat, dans un moule de pierre ou de métal. S'il est pur, sa surface est polie et comme amalgamée; mais, s'il contient du cuivre, du plomb ou du fer, sa surface est d'un blanc mat avec des taches plus mates encore, qui annoncent un commencement de cristallisation. Pour savoir quels

L'étain pur est d'un blanc argentin, très-mou et très-malléable; de sorte qu'on peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{1000}$ de pouce d'épaisseur, et même moins : ces feuilles servent pour mettre les glaces au tain. Il fait entendre, quand on le ploie, un bruit particulier, que l'on a nommé le *cri de l'étain*, et qui provient de ce que la cohésion qui réunit ses molécules est détruite. Cette circonstance fait que l'étain qui a passé à la filière, est très-cassant, et qu'un fil de $\frac{1}{15}$ de pouce de diamètre ne porte pas plus de trente-une livres. Quand on ploie l'étain ou qu'on le frotte, il répand une odeur particulière, dont les doigts restent souvent imprégnés pendant longtemps. Sa pesanteur spécifique est de 7,285, et de 7,293, après qu'il a été laminé (1). En général, il est d'autant plus léger, que sa pureté est plus grande. La pesanteur spécifique de l'étain du commerce varie entre 7,56 et 7,6. En outre, il a la propriété de produire, en se combinant avec quelques autres métaux plus pesans que lui, des alliages dont la densité est plus grande que celle du métal plus pesant. L'étain fond, d'après Creighton, à + 228 degrés; mais une fois qu'il est fondu, on peut le refroidir jusqu'à + 225 degrés et demi avant qu'il ne commence à se figer, et alors sa température remonte tout à coup jusqu'à + 228 degrés; par un refroidissement lent, il cristallise, mais irrégulièrement. A une très-haute température, il se volatilise lentement.

---

sont les métaux étrangers que l'étain renferme, on le dissout dans l'acide hydrochlorique; s'il laisse déposer des flocons bruns, il contient de l'arsenic. Si la dissolution de l'étain dans l'eau régale est précipitée en blanc par le prussiate de potasse, c'est une preuve qu'il est pur; un précipité bleu indique la présence du fer; un précipité pourpre, celle du cuivre; un précipité bleu violacé, celle du fer et du cuivre. Un précipité produit par le sulfate sodique annonce la présence du plomb.

(1) Herapath prétend que la densité de l'étain pur n'augmente pas par l'action du marteau.

Oxides d'étain. L'étain se combine aisément avec l'oxigène. Il se dissout, dans les acides sulfurique et hydrochlorique, avec dégagement de gaz hydrogène; cependant la dissolution s'opère avec lenteur, et seulement quand les acides ont un certain degré de concentration. En le faisant digérer avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, il s'y dissout, à cause de l'affinité de ses oxides pour les alcalis. A la température ordinaire de l'air, il se conserve long-temps sans altération; mais, à la longue, sa couleur devient plus mate, et prend une teinte jaunâtre et des nuances irisées, ce qui semble tenir à un commencement d'oxidation. Si l'on chauffe l'étain jusqu'au point de fusion, et qu'on l'y maintienne pendant quelque temps, il se couvre d'une pellicule d'un gris cendré, qui joue, après le refroidissement, les couleurs de l'iris, et qui, lorsqu'on a fait l'expérience sur de l'étain en feuilles, se compose en majeure partie d'étain métallique couvert d'une pellicule extrêmement mince d'oxide stanneux. Quand l'étain entre en fusion, sans être en plein contact avec l'air, il arrive souvent que de grandes parties de sa surface prennent une couleur jaune d'or, comme si elles avaient été dorées; ce qui provient probablement de la même pellicule d'oxide stanneux, dans son plus grand état de ténuité. A une température plus élevée encore, l'oxide d'étain gris devient blanc, et donne une poudre d'un gris blanchâtre, qu'on appelle *potée*. Par l'effet d'une très-forte chaleur, l'étain s'enflamme, brûle comme de l'antimoine, et se convertit en oxide stannique blanc, qui se sublime. Si l'on met un peu d'étain sur un morceau de charbon, qu'on le chauffe au chalumeau, au feu de réduction, jusqu'à ce qu'il soit au rouge blanc, et qu'on jette rapidement le globule ardent par terre ou sur une feuille de papier, dont les bords sont relevés, il se partage en un grand nombre de globules plus petits, qui brûlent avec une lumière très-blanche, et qui sautillent pendant quelques instans. Ce phénomène offre un spectacle assez joli. L'étain dé-

compose l'eau, à l'aide d'une forte chaleur rouge, dégage du gaz hydrogène et se transforme en oxide stanneux.

On connaît à l'étain deux degrés d'oxidation : l'oxide stanneux, et l'oxide stannique.

1° *Oxide stanneux.* Il se forme, soit aux dépens de l'air, lorsqu'on expose l'étain à une chaleur peu élevée, soit aux dépens de l'eau, quand on dissout ce métal dans l'acide sulfurique. Pour préparer de l'oxide stanneux pur, on dissout de l'étain dans l'acide hydrochlorique concentré, jusqu'à ce que celui-ci soit parfaitement saturé, puis on précipite la dissolution par le carbonate potassique. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave bien à l'eau tiède, puis on en exprime le liquide, et on sèche le résidu à une chaleur qui ne doit pas excéder 80 degrés. On obtient ainsi une poudre blanche, qui est de l'*hydrate stanneux*, et qui ne contient pas la moindre trace d'acide carbonique. On introduit cette poudre dans une petite cornue de verre, qui doit en être remplie jusqu'au col, et dans laquelle on fait arriver du gaz hydrogène ou du gaz acide carbonique, pour en chasser l'air; la cornue est adaptée à un petit récipient plein du même gaz. On chauffe l'hydrate stanneux jusqu'au rouge; il distille de l'eau, et il reste dans la cornue une poudre noire, qui est de l'oxide stanneux. Si l'on retire cette poudre, et qu'on la triture, elle prend une couleur plus claire, composée de gris, de vert et de brun. Sa pesanteur spécifique est de 6,666. Elle ne s'altère point à l'air sec; mais quand on la met, à l'air libre, en contact avec un corps en ignition, par exemple, si l'on y fait tomber l'étincelle d'un briquet d'acier, elle prend feu, brûle avec beaucoup d'intensité, répand une petite quantité de fumée blanche et se convertit en oxide stannique blanc. L'hydrate stanneux lui-même prend feu, quand on le met dans la flamme d'une bougie, et continue ensuite à brûler comme de l'amadou, mais d'une manière moins vive que l'oxide stanneux anhydre.

L'oxide stanneux se dissout sans effervescence dans les acides, et plus facilement quand il est à l'état d'hydrate, qu'après avoir été calciné. Quand on fait bouillir l'hydrate stanneux dans l'eau, il se décompose et se transforme en une poudre noire, qui est de l'oxide stanneux; cette poudre s'oxide très-lentement si on la laisse dans l'eau, et prend une couleur plus claire. L'oxide stanneux est dissous par la potasse et la soude caustiques; mais la dissolution se décompose avec le temps, dépose de l'étain, et contient alors une combinaison d'oxide stannique et de potasse.

L'oxide stanneux est formé de 88,03 parties d'étain et de 11,97 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et de 13,6 du second.

2° *Oxide stannique.* On peut l'obtenir par divers procédés, et suivant le mode de préparation qu'on a employé, il diffère, non-seulement dans ses caractères extérieurs, mais encore dans ses propriétés chimiques. La nature nous offre de l'oxide stannique assez pur et presque toujours à l'état de cristaux, qui sont, tantôt d'un brun jaunâtre, tantôt d'un brun foncé presque noir, et contiennent une petite quantité d'oxide ferreux et d'oxide manganeux. Ils ne se dissolvent dans les acides qu'après avoir été calciné avec de l'alcali.

Voici les procédés qu'on emploie ordinairement pour préparer de l'oxide stannique.

1° On fait digérer de l'étain pur avec de l'acide nitrique, qui transforme le métal en oxide stannique blanc, nullement soluble dans l'acide; on le lave jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus d'acide. Cet oxide se présente, après la dessiccation, sous forme d'une poudre blanche, dont la pesanteur spécifique est de 4,933; il rougit le papier de tournesol humide sur lequel on l'étend, et, soumis à la distillation, il donne onze pour cent d'eau pure. L'oxide qui reste, après le dégagement de l'eau, est de couleur foncée, et prend une teinte jaunâtre claire par le refroidissement; après

avoir été calciné, il est tout aussi insoluble, par la voie humide, que l'oxide naturel. Sa pesanteur spécifique est de 6,64; celle de l'oxide naturel cristallisé est de 6,92 à 6,96.

2° Quand on mêle de la limaille d'étain, ou un amalgame d'étain réduit en poudre fine, avec trois à quatre fois son poids d'oxide mercurique, et qu'on distille le mélange dans une cornue, on obtient du mercure sous forme métallique, et il reste dans la cornue de l'oxide stannique, dont la couleur est blanche, mais qui, du reste, est tout-à-fait semblable au précédent, sous le rapport de ses propriétés et de sa composition. On obtient ce même oxide en traitant, par l'eau régale, le précipité pourpre de Cassius, qui a été préalablement calciné : dans ce cas, l'or seul se dissout.

3° Quand on dissout dans l'eau du chlorure stannique fumant (liqueur fumante de *Libavius*), dont je ferai connaître la préparation en traitant des sels, et qu'on précipite la dissolution par la potasse caustique, on obtient une masse gélatineuse, qui reste blanche après la dessiccation, ressemble à de petits morceaux de verre, rougit le papier de tournesol humide, et devient, par la calcination, jaune et insoluble dans les acides. Cette masse a une teinte foncée, tant qu'elle est chaude; en se refroidissant, elle devient d'abord brune, puis rouge et enfin jaune. Après avoir subi l'action de la chaleur, elle est insoluble par la voie humide.

L'oxide stannique, préparé au moyen de l'acide nitrique, a des propriétés que ne possède pas l'oxide précipité du chlorure stannique par un alcali, par exemple, par l'ammoniaque. C'est ce qui a été la cause que, pendant quelque temps, j'ai regardé ce dernier comme un degré d'oxidation moins élevé. De semblables différences dans les propriétés chimiques de corps composés des mêmes élémens; dans les mêmes proportions, méritent de fixer l'attention : je vais donc en exposer les plus essentielles.

Oxide stannique préparé à l'aide de l'acide nitrique.

Il ne se dissout pas dans l'acide nitrique, pas même après avoir été traité par l'ammoniaque.

Il n'est point soluble dans l'acide sulfurique, même concentré; mais il retient de cet acide en combinaison, se gonfle et devient jaunâtre. L'eau lui enlève ensuite l'acide.

Il ne se dissout presque pas dans l'acide hydrochlorique, mais forme avec lui un sel insoluble dans un excès d'acide. Quand on décante l'acide, et qu'on lave le résidu avec un peu d'eau, il se dissout ensuite dans l'eau pure; mais il se précipite de la dissolution, quand on y ajoute de l'acide hydrochlorique. Il se redissout dans l'eau, dès qu'on décante l'acide libre. Si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse, l'oxide se précipite; et si la liqueur était concentrée, elle se coagule comme du blanc d'œuf.

Oxide stannique précipité du chlorure stannique.

Étant encore humide, il se dissout dans l'acide nitrique, au point que la liqueur acquiert une saveur astringente. La dissolution dépose peu à peu de l'oxide stannique en grumeaux gélatineux et se coagule, quand on la chauffe jusqu'à + 50 degrés. Si l'on y ajoute du nitrate ammonique, elle reste limpide à la température ordinaire de l'air. Si l'on traite l'oxide qui a été précipité par l'effet de la chaleur, d'abord par l'ammoniaque, puis par l'acide nitrique, il se dissout.

Il se dissout dans l'acide sulfurique, même étendu. La dissolution ne donne point de précipité, quand on la fait bouillir.

Il se dissout facilement dans l'acide hydrochlorique, et n'est pas précipité de la dissolution par un excès d'acide. La liqueur reste limpide, quand on la fait bouillir. Il en est de même si, après avoir dissous l'oxide dans l'acide nitrique, et l'avoir précipité de la dissolution, à l'aide de la chaleur, on le dissout dans l'acide hydrochlorique. Le chlorure stannique peut être mêlé en toutes proportions avec l'acide hydrochlorique, sans être précipité; et si l'on ajoute un léger excès d'acide à son mélange avec de l'eau, et qu'on fasse bouillir la liqueur, elle reste limpide et ne subit aucun changement.

L'oxide stannique, dans ces divers états, se dissout dans les carbonates, ainsi que dans les hydrates alcalins, et quand il est précipité de ces dissolutions par un acide, il jouit des mêmes propriétés qu'il avait avant d'être dissous. On peut donc le faire passer de la combinaison avec les alcalis à la combinaison avec les acides, et réciproquement, sans que les propriétés qu'il possède, par suite du mode de préparation, soient altérées. Cette circonstance conduit d'abord à supposer que les deux modifications diffèrent l'une de l'autre, par leur composition, puisqu'elles paraissent constituer deux bases salifiables différentes; mais, outre que l'analyse exacte du chlorure stannique a fait voir que l'oxide précipité de ce sel contient la même quantité d'oxigène que celui qui a été préparé au moyen de l'acide nitrique, on peut convertir ce dernier dans le premier en le mêlant et le distillant avec de l'acide hydrochlorique concentré. Il passe d'abord une eau acide dans le récipient, puis du chlorure stannique contenant de l'eau, et duquel on peut précipiter de l'oxide stannique à l'état de l'autre modification; il reste dans la cornue une portion d'oxide stannique, combiné avec de l'acide hydrochlorique, qui conserve sa modification primitive. La calcination avec de la potasse caustique ramène aussi l'oxide stannique à la modification de l'oxide qui a été précipité du chlorure stannique. Réciproquement, on peut donner à l'oxide provenant du chlorure, les mêmes propriétés que possède celui préparé par l'acide nitrique, en mêlant du chlorure stannique avec un peu d'eau, et faisant digérer le mélange avec de l'acide nitrique; il se précipite alors, à mesure que l'eau s'évapore, un chlorure stannique dont les propriétés sont changées. La même chose arrive aussi, quand on dissout l'étain dans de l'eau régale contenant un grand excès d'acide nitrique.

L'oxide stannique joue, envers les bases salifiables, le rôle d'un acide faible : je ne connais pas de différence entre les composés qui résultent de l'union des bases avec

l'oxide stannique dans l'un ou dans l'autre de ces deux états; mais il est facile de découvrir sous quelle modification il se trouve dans ces sels, en y versant de l'acide sulfurique, nitrique ou hydrochlorique, qui dissout l'oxide stannique aussi bien que la base, si l'oxide se trouve dans la modification produite par le chlorure, tandis que, dans le cas opposé, il laisse l'oxide stannique. Si, après avoir bien lavé l'oxide stannique traité par l'acide nitrique, on le met digérer, pendant quelque temps, avec de la lessive de potasse caustique, celle-ci dissout beaucoup d'oxide stannique, et si l'on évapore la dissolution jusqu'à consistance de sirop, elle dépose de petits cristaux grenus et blancs, dont la composition quantitative n'est pas encore connue. La dissolution de l'oxide stannique dans la potasse caustique donne, par l'alcool, un précipité blanc, qui est du surstannate potassique.

Si l'on fait bouillir une dissolution étendue de potasse avec de l'hydrate stannique, jusqu'à ce qu'elle n'en dissolve plus, on obtient un liquide qui, après s'être éclairci, est d'un jaune foncé, vu par transparence, et d'un blanc bleuâtre et opalin, par réflexion. Dans cette dissolution, une partie de potasse peut contenir seize parties d'oxide stannique; en l'évaporant, elle forme une gelée, qui sèche lentement et produit une masse d'un jaune foncé, et soluble dans l'eau. En chauffant cette masse jusqu'au rouge, l'oxide stannique se sépare en grande partie de la potasse, devient jaune, insoluble; et en versant de l'eau sur le résidu, elle enlève la potasse avec une petite quantité d'oxide. Il faut alors calciner l'oxide avec une plus grande quantité de potasse, pour lui rendre sa solubilité par la voie humide. Le carbonate potassique dissout l'hydrate stannique, mais de telle manière que, quand on le verse sur ce dernier, l'oxide se combine avec la potasse, sans que la combinaison se dissolve dans la liqueur alcaline. Si l'on décante alors cette liqueur, qu'on lave le résidu avec un peu d'eau pure, et qu'on verse dessus une plus grande quantité d'eau, l'oxide se dissout en une liqueur opa-

line, dans laquelle le carbonate potassique reproduit un précipité. Cette circonstance fait que l'oxide stannique, précipité de ses combinaisons par un carbonate alcalin, et lavé avec de l'eau pure, passe sous forme laiteuse à travers le filtre : nous avons vu que l'acide titanique est dans le même cas. De là résulte une grande difficulté dans les analyses chimiques En pareil cas, je précipite l'oxide stannique par le succinate ammonique, ce qui le rend complètement insoluble. L'effet des carbonates alcalins repose sur ce que l'oxide stannique transforme une petite quantité de ces sels en bicarbonates, et forme avec l'alcali une combinaison qui se dissout dans l'eau et donne avec elle une liqueur ayant l'apparence d'un mélange d'eau et de lait.

La soude exerce sur l'oxide stannique la même action que la potasse.

L'ammoniaque agit presque comme les alcalis fixes. Quand on mêle une dissolution de stannate potassique avec du sel ammoniac, il se forme un précipité de stannate ammonique. Ce sel est soluble dans l'eau pure, et se précipite de la dissolution, quand on y verse de l'ammoniaque caustique. Si l'on abandonne une dissolution de stannate ammonique à l'air libre, elle devient, au bout de quelques jours, épaisse comme de l'eau de gomme, mais conserve sa limpidité.

En général, toutes les dissolutions saturées d'oxide stannique dans un alcali, deviennent gélatineuses et à moitié solides, quand on les conserve pendant quelque temps. Si l'on essaie alors de les filtrer, l'oxide stannique traverse le papier sous forme laiteuse, et, après quelques jours, la liqueur se prend de nouveau en gelée.

L'eau de baryte, de strontiane ou de chaux, forme, dans la dissolution de stannate potassique, un précipité blanc, qui est du stannate barytique, strontique ou calcique ; ces sels sont dissous ou décomposés, sans effervescence, par les acides.

Le stannate potassique, mêlé avec la dissolution d'une terre ou d'un oxide métallique, en précipite un stannate insoluble, qui est au même degré de saturation

que le sel alcalin. Ces composés ont été peu examinés jusqu'à présent; il s'en forme souvent dans l'analyse des corps stannifères, dont ils rendent l'examen plus difficile. Tous les stannates présentent cette particularité, qu'en les calcinant au rouge, la plus grande partie de l'oxide stannique passe à une sorte d'indifférence chimique, et abandonne la base, qui n'en retient que fort peu. Si la base se trouve dans des circonstances qui lui permettent d'absorber de l'acide carbonique, elle abandonne tout l'oxide.

L'oxide stannique est composé de 78,62 parties de métal et 21,38 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et de 27,2 du second. Sa capacité de saturation comme acide, n'a pas encore été déterminée avec certitude. Dans le précipité que l'eau de baryte fait naître dans le stannate potassique, l'oxide stannique contient huit fois plus d'oxigène que la baryte, ce qui porterait sa capacité de saturation à 2,672. Cependant il est probable que, dans les combinaisons plus saturées, elle est du double, c'est-à-dire de 5,345.

L'oxide stannique est employé dans les arts, soit pour la préparation du verre blanc, connu sous le nom d'*émail*, soit pour polir les objets fabriqués avec des corps durs. A cet effet, on le prépare, en faisant fondre l'étain à l'air libre, calcinant l'oxide ainsi obtenu, pendant plusieurs heures, dans une moufle, jusqu'à ce qu'il soit devenu presque blanc, le pulvérisant et le soumettant à la lévigation ou lavage par suspension.

Sulfures d'étain. On connaît à l'étain trois degrés de sulfuration.

1° *Sulfure stanneux.* On parvient aisément à produire ce sulfure, quoiqu'il faille pour cela une température à laquelle la plus grande partie du soufre se volatilise; de sorte qu'il est impossible d'obtenir directement une combinaison saturée. Au moment où les deux corps s'unissent, la masse devient rouge. Le sulfure stanneux se dissout dans l'étain pur, et, à ce qu'il paraît, en toutes proportions. Pour transformer entièrement le

métal en sulfure stanneux, il faut pulvériser le sulfure qui provient de la première fusion, le mêler avec un poids de soufre égal au sien, et chauffer le mélange dans un appareil distillatoire, jusqu'à ce qu'il soit en fusion rouge. On obtient ainsi une masse qui, étant refroidie, a l'aspect métallique, gris bleuâtre, et une texture cristalline rayonnnée : c'est du sulfure stanneux. Il se dissout, sans résidu, dans l'acide hydrochlorique concentré, et le gaz sulfide hydrique, qui se dégage par l'action de l'acide, est absorbé complètement par la potasse caustique. On obtient ce sulfure, par la voie humide, en précipitant des sels stanneux par le gaz sulfide hydrique. Il constitue une sulfobase, et est formé de 78,52 parties d'étain et 21,48 de soufre.

2° *Sulfure susstanneux*. On le prépare en mêlant le sulfure précédent, bien pulvérisé, avec un tiers de son poids de soufre en poudre, et chauffant le mélange, jusqu'à ce qu'au rouge obscur, il ne distille plus de soufre. Il reste, dans la cornue, une masse d'un jaune grisâtre foncé, qui est douée de l'éclat métallique, et qui, rayée avec un corps dur, donne une trace brillante. On ne peut pas porter ce sulfure à un plus haut degré de sulfuration, en le refondant avec plus de soufre. Dans cette opération, le poids du sulfure stanneux augmente de 10 et $\frac{1}{2}$ pour cent : l'étain est donc combiné, dans le sulfure susstanneux, avec moitié plus de soufre que dans le sulfure stanneux, et le sulfure susstanneux est composé de 70 parties de métal et 30 parties de soufre. Mis en digestion avec de l'acide hydrochlorique, il donne du gaz sulfide hydrique, et prend une couleur jaune plus intense; un quart de l'étain se dissout, et les trois autres quarts restent à l'état de sulfure stannique. Exposé à un feu violent, il se réduit à l'état de sulfure stanneux, et abandonne un tiers de son soufre.

3° *Sulfure stannique*. Ce composé, qu'on appellerait peut-être à plus juste titre *sulfide stannique*, peut être préparé par la voie humide et par la voie sèche. Par la voie humide, on l'obtient, soit en traitant le sul-

fure susstanneux par l'acide hydrochlorique, comme il vient d'être dit, soit en dissolvant l'hydrate stannique dans du sulfhydrate potassique ou ammonique, et précipitant la liqueur par l'acide hydrochlorique, soit en décomposant le chlorure stannique par le gaz sulfide hydrique. Le précipité est d'un jaune sale, volumineux, et difficile à laver quand la liqueur ne contient pas beaucoup d'acide libre. Après la dessiccation, il forme des morceaux durs, d'un jaune foncé, dont la cassure est vitreuse, et qui retiennent beaucoup d'eau. Soumis à la distillation, ces morceaux décrépitent, abandonnent à la fois leur excès de soufre et leur eau, et se transforment en sulfure susstanneux quand la chaleur n'est pas portée jusqu'au rouge cerise.

Le sulfure stannique, préparé par la voie sèche, a reçu le nom d'*or musif* (aurum musivum s. mosaicum). L'or musif avait fixé l'attention des alchimistes, qui s'en sont beaucoup occupés. Pour le préparer, on emploie ordinairement le procédé suivant : on amalgame 12 parties d'étain pur avec 6 parties de mercure, et on broie l'amalgame, dans un mortier de verre, avec 7 parties de fleurs de soufre et 6 parties de sel ammoniac; après quoi on introduit la masse dans un matras de verre, que l'on chauffe doucement au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches exhalant l'odeur du gaz sulfide hydrique. On élève ensuite la température jusqu'au rouge obscur : du cinabre et du chlorure mercureux se subliment. L'or musif reste au fond du matras, sous forme d'une masse écailleuse, ayant l'éclat de l'or. Dans cette opération, le mercure sert à rendre l'étain plus fusible, et à favoriser sa combinaison avec le soufre; par le sel ammoniac, on prévient l'élévation de température qui résulterait de la sulfuration, et par laquelle l'étain serait réduit de suite à l'état de sulfure stanneux, effet auquel s'oppose la présence de ce sel volatil entre les molécules du métal et du soufre. D'après cela, le sel ammoniac paraît être tout-à-fait indispensable au succès de l'opération.

Aussi peut-on se procurer de l'or musif, en mêlant du sulfure stanneux avec du soufre et du sel ammoniac, et chauffant le mélange. On l'obtient aussi en chauffant l'oxide stannique avec du soufre et du sel ammoniac, expérience pendant laquelle il se dégage du gaz acide sulfureux. Sans sel ammoniac, on n'obtient que du sulfure susstanneux.

L'or musif qui a été bien préparé, est d'un jaune d'or : il se présente sous forme de paillettes brillantes, translucides, qui sont douces au toucher, et faciles à étaler sur la peau. Nul autre acide que l'eau régale ne le dissout. C'est une sulfobase faible, mais il possède les propriétés d'un sulfide puissant. Il se dissout dans l'hydrate potassique, et la dissolution contient un mélange de stannate et de sulfostannate potassiques. Quand on le fait bouillir avec du carbonate potassique, il chasse l'acide carbonique, et les deux mêmes sels se forment. Les sulfobases fortes le dissolvent tranquillement; les sulfhydrates, au contraire, en sont décomposés, et dégagent du gaz sulfide hydrique. Les dissolutions sont très-peu colorées et seulement un peu jaunâtres. Si on les met digérer avec un excès de sulfure stannique, préparé par la voie humide et réduit en poudre très-fine, le potassium s'empare d'une partie du soufre, il se dépose de l'étain, et il se forme du sulfure susstanneux; en même temps la couleur passe au brun hépathique. Lorsqu'on verse de la potasse caustique sur cette combinaison, elle devient noire, il se dissout du sulfure stannique, et il reste du sulfure stanneux. Le sulfure stannique ne supporte pas la chaleur rouge, sans se décomposer. Si, en le chauffant, on élève la température avec beaucoup de lenteur, et qu'on interrompe l'opération avant que tout le sulfure soit décomposé, on trouve au fond du vase du sulfure stanneux, sous forme d'une masse bulleuse, d'un gris de plomb foncé; au-dessus de cette masse, se trouve une couche de sulfure susstanneux, ayant depuis un quart de ligne jusqu'à une demi-ligne d'épaisseur, et la partie supérieure est du sulfure

stannique non décomposé. Le peu d'épaisseur de la couche du milieu annonce que la température à laquelle le sulfure susstanneux se décompose, est peu supérieure à celle que le sulfure stannique exige pour sa décomposition. Pendant l'expérience, il se sublime du soufre, et quand le sulfure stannique qu'on a employé n'était pas parfaitement pur, ce qui arrive quelquefois, on obtient en même temps un peu de cinabre.

L'étain est combiné, dans le sulfure stannique, avec deux fois autant de soufre que dans le sulfure stanneux; il renferme, par conséquent, 64,63 parties d'étain et 35,37 de soufre.

On se sert de l'or musif, soit pour bronzer et pour dorer sur bois, soit pour frotter les coussins des machines électriques, afin d'accroître l'électricité.

Phosphure d'étain. L'étain se combine aisément avec le phosphore, à l'aide du procédé que j'ai indiqué, en parlant de la préparation de plusieurs autres phosphures métalliques. Le phosphure d'étain est d'un blanc argentin, et mou. On peut l'aplatir sous le marteau, et le couper au couteau. Après avoir été fondu, il cristallise par le refroidissement; sa texture est lamelleuse. Lorsqu'on projette de la limaille de ce phosphure sur des charbons ardens, elle prend feu, et le phosphore brûle avec flamme. Il contient, d'après Pelletier, 15 pour cent de phosphore.

On ignore encore si l'étain se combine avec le *carbone* ou l'*hydrogène*. Le métal qu'on a trouvé dans le gaz hydrogène qui se dégage pendant la dissolution de l'étain dans l'acide hydrochlorique, a été reconnu être de l'arsenic.

Alliages d'étain. La plupart des métaux malléables deviennent cassans et perdent de leur ductilité quand on les unit à l'étain : c'est la raison pour laquelle on donnait autrefois à l'étain le nom de *diabolus metallorum*.

L'étain se combine aisément avec le potassium et le sodium; les combinaisons sont moins fusibles que l'é-

tain. L'alliage d'étain et de potassium s'enflamme facilement à l'air quand il contient plus d'un cinquième de potassium. Si l'on calcine de l'étain en grenaille avec du surtartrate potassique ou sodique, ce métal se combine avec une petite quantité de sodium ou de potassium.

Quand on fait fondre de l'étain avec du *sélénium*, les deux corps se combinent facilement et avec dégagement de lumière. L'alliage se présente sous forme d'une masse boursouflée, de couleur grise, et ayant beaucoup d'éclat métallique, principalement sur les points qui ont touché au vase de verre, ou qui ont été frottés avec le brunissoir. Le séléniure d'étain est facilement décomposé par le grillage : il se volatilise du sélénium, et il reste de l'oxide stannique. On obtient du séléniure stannique, en précipitant le chlorure stannique par le sélénide hydrique.

L'*arsenic* et l'étain forment, en se combinant, une masse métallique, qui est plus blanche, plus dure et plus sonore que l'étain pur. Un alliage de quinze parties d'étain et d'une partie d'arsenic cristallise en lames très-larges, comme le bismuth. Il est moins fusible que l'étain, et quand on le fait fondre à l'air libre, l'arsenic se volatilise. Cet alliage se dissout dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz arséniure trihydrique.

La combinaison de l'étain avec le *molybdène* se présente sous forme d'une poudre infusible.

L'étain forme, avec le *tungstène*, un composé poreux, d'un brun clair, et un peu ductile.

L'alliage d'étain et d'*antimoine* est blanc, dur et sonore. On prétend qu'il est employé pour la confection des planches sur lesquelles se grave la musique. Le *pewter* des Anglais (l'étain avec lequel on fabrique les vases pour boire) contient un douzième de son poids d'antimoine. Le plus beau pewter est composé, à ce qu'on assure, de cent parties d'étain, huit d'antimoine, une de bismuth et quatre de cuivre. S'il ne contient point de

plomb, il conserve très-bien son éclat. Le plomb diminue beaucoup la ductilité du pewter. Un alliage d'une partie d'antimoine et de trois parties d'étain peut être forgé, mais il se gerce sur les bords. Quand on traite par l'acide nitrique de l'étain qui contient de l'antimoine, les deux métaux s'oxident sans se dissoudre ; on détermine alors la présence et la quantité de l'antimoine, d'après la méthode de Chaudet, en faisant digérer l'étain avec de l'acide hydrochlorique concentré. Mais, comme une partie d'antimoine préserve trois parties d'étain contre l'action de l'acide, il faut que l'alliage contienne tout au plus un vingtième d'antimoine : on commence donc par fondre l'alliage avec assez d'étain pur pour qu'il ne contienne qu'un vingtième d'antimoine au plus. On traite ensuite l'alliage par l'acide hydrochlorique, qui dissout l'étain et laisse l'antimoine sous forme d'une poudre noire métallique.

L'étain s'unit aisément au *tellure*, par la fusion; la combinaison n'a pas été examinée.

Les combinaisons de l'étain avec les métaux nobles ont déjà été décrites.

On ne parvient à combiner une partie d'iridium avec quatre parties d'étain qu'à l'aide de la plus violente chaleur rouge blanc. La combinaison est ductile, mais beaucoup plus dure que l'étain.

L'étain s'amalgame avec le *mercure*. Un amalgame composé d'une partie (en volume) d'étain et de deux parties de mercure, a la densité moyenne des deux métaux ; mais si le rapport des deux métaux s'écarte de cette proportion, la combinaison possède, d'après Kupffer, une pesanteur spécifique plus grande. Trois parties de mercure et une partie d'étain donnent des cristaux cubiques. On se sert de l'amalgame d'étain pour étamer les glaces. A cet effet, on procède comme il suit : on nettoie la surface du verre avec beaucoup de soin, puis on la frotte avec un peu d'amalgame et un morceau de cuir, afin d'enlever toute la poussière. On étend alors l'étain en feuilles sur une dalle, et

on l'amalgame; puis on glisse légèrement la glace dessus, de manière à repousser la surface terne de l'amalgame, et en évitant avec soin qu'il se forme des bulles. Cela fait, on charge la glace de poids, et quand la plus grande partie de mercure est exprimée, on donne à la glace une position oblique, pour que le mercure excédant s'écoule. Il se passe plusieurs semaines avant que l'amalgame ait acquis une dureté parfaite. On étame l'intérieur des globes de verre avec un amalgame qui renferme plusieurs métaux, et que l'on prépare en amalgamant une partie d'étain, une partie de plomb et deux parties de bismuth avec dix parties de mercure. Cet amalgame a la propriété, quand on le promène dans un vase de verre, de faire une queue, qui s'attache au verre, et qui, en quelque sorte, l'argente. Si, après l'avoir versé dans le vase, bien nettoyé et bien sec, on le promène sur tous les points de sa surface intérieure, il y adhère, et la rend miroitante; au bout de quelque temps, il devient dur.

L'alliage d'étain et de *bismuth* est plus fusible que chacun des deux métaux pris isolément; un mélange de parties égales d'étain et de bismuth fond à la chaleur de l'eau bouillante. La combinaison est dure et cassante; quand on la traite par l'acide hydrochlorique, l'étain est dissous, tandis que le bismuth reste sous forme d'une poudre blanche; mais, d'après Chaudet, il se dissout aussi un peu de bismuth, quand la proportion de ce métal dépasse un quarantième du poids de l'alliage. Une petite quantité de bismuth augmente l'éclat, la dureté et le sonore de l'étain.

Le *cuivre* et l'étain forment les alliages que l'on appelle *bronze* et *métal* de *cloche*. Une petite quantité d'étain rend le cuivre jaunâtre et augmente sa dureté, sans rien lui faire perdre de sa ténacité. Les Anciens se servaient de cet alliage pour la fabrication des épées et des armes, avant que l'acier fût connu. Aujourd'hui on se sert d'un mélange semblable, de dix parties de cuivre et d'une partie d'étain, pour faire le métal des canons.

Si l'on abandonne cet alliage à un refroidissement lent, l'étain se sépare du cuivre. Aussi lorsqu'on brise le bouton après la fonte des canons, on remarque que la surface de la cassure présente un mélange purement mécanique d'étain et de cuivre, et quand on chauffe la masse jusqu'au point de fusion de l'étain, celui-ci s'écoule, et il reste une masse poreuse, qui est du cuivre contenant moins d'étain. Par une plus grande quantité d'étain, par exemple 20 à 25 pour cent, la masse devient élastique, sonore et cassante : on l'emploie alors pour faire les cloches. Refroidi lentement, cet alliage durcit. Si on le plonge incandescent dans l'eau, il devient mou, susceptible d'être tourné, et se laisse forger à une température voisine de la chaleur rouge. Une proportion d'étain plus forte encore donne un métal blanc, argentin, qui prend le poli, et dont on se sert pour la confection des miroirs métalliques. L'addition d'un peu d'arsenic améliore le métal des miroirs, qui est ordinairement formé de trois parties de cuivre, d'une d'étain et d'un peu d'arsenic; ou bien de deux parties de cuivre, d'une d'étain et d'un seizième d'arsenic. Little prescrit 32 parties de cuivre, 4 de laiton (fil à faire les épingles), 16 $\frac{1}{2}$ d'étain et 1 $\frac{1}{4}$ d'arsenic. Le mélange fondu est granulé, puis fondu une seconde fois. Quoique l'étain précipite le cuivre de ses dissolutions dans les acides, cependant on peut précipiter l'étain sur du cuivre, et recouvrir ce dernier d'étain, ainsi que le prouve l'étamage des épingles. On dissout de l'étain dans un mélange d'une partie de surtartrate potassique, de deux d'alun, de deux de sel marin et d'une certaine quantité d'eau, et on y introduit les épingles. Quelque temps qu'on laisse les épingles dans cette liqueur, elles ne s'étament pas; mais, si l'on y met un petit morceau d'étain, toutes les épingles, qui sont en contact les unes avec les autres, s'étament. Si aucune épingle n'est touchée par l'étain, l'étamage ne s'opère pas. On s'aperçoit aisément que c'est là un phénomène électrochimique, dû au contact de l'étain avec le cuivre. L'étamage réus-

sit aussi avec de l'alun sans tartre; mais la couleur des épingles devient d'un blanc mat, semblable à celui de l'argent, dont la surface a été affinée par l'ébullition avec le tartre. On peut, à l'aide du procédé suivant, étamer de petits objets en fer, en cuivre ou en laiton : on mêle de l'alun, du tartre et du sel marin dans la proportion qui vient d'être indiquée; on ajoute au mélange un peu de sulfate ou de chlorure stanneux; puis on met une petite bande de zinc en contact avec l'objet qu'on veut étamer, et on les introduit tous deux dans la liqueur. Après quelques momens, l'étamage est achevé, surtout quand la liqueur a été employée à chaud. Si la surface est mate, et qu'on veuille la rendre brillante, il suffit de la frotter avec un linge, après l'avoir lavée avec de l'eau. Cet étamage empêche les métaux de s'oxider à l'air.

L'utilité de l'étain pour la fabrication de différens ustensiles de ménage est généralement connue (*voyez* à cet égard les alliages du plomb avec l'étain). Son peu de solubilité dans les acides faibles, le rend très-propre à en faire des plats et des assiettes, et on s'en sert dans les pharmacies pour les vaisseaux destinés à opérer les cuissons. A l'état métallique, les médecins l'administrent, sous forme pulvérulente, comme vermifuge; ses combinaisons avec le chlore sont très-importantes en teinture.

13. *Du plomb.*

Le plomb est, comme l'étain et le cuivre, un des métaux les plus anciennement connus; il en est déjà fait mention dans les livres de Moïse. Dans la nature, on le rencontre ordinairement en combinaison avec le soufre, constituant la *galène;* quelquefois on le trouve aussi à l'état d'oxide, et assez souvent combiné avec les acides, comme base de sels.

En grand, on obtient le plomb principalement dans l'extraction de l'argent de la galène argentifère. Dans quelques endroits de l'Angleterre, on exploite une ga-

lène qui ne contient point d'argent, et c'est celle-là qui donne ordinairement le plomb le plus pur. Le procédé d'extraction est fort simple. Après avoir purifié la galène par des lavages, on l'introduit dans un fourneau à réverbère, dont la voûte est basse, et on la chauffe jusqu'au rouge. Le soufre brûle, ainsi qu'une partie du plomb; mais l'oxigène ne suffisant pas pour oxider la totalité du métal, la portion non oxidée se dépose au fond de la masse à demi-fondue : on chauffe doucement, jusqu'à ce que la majeure partie du soufre soit brûlée; puis on augmente la chaleur, afin que la masse entre en fusion, et que le plomb réduit puisse gagner le fond. On jette alors quelques pellées de chaux caustique sur la surface des scories fondues, ce qui les solidifie et permet de les enlever; après quoi on fait écouler le plomb mis à nu. Les scories contenant beaucoup de sulfate plombique, sont étalées dans le fourneau, et fondues une deuxième fois; la chaux se combine avec l'acide sulfurique, et l'oxide plombique est réduit par les sulfures métalliques qui se trouvent dans les scories. de sorte qu'on peut obtenir encore une certaine quantité de plomb. Ce nouveau produit est moins pur, il renferme du fer et jouit d'une plus grande dureté.

Le plomb qu'on rencontre dans le commerce, contient ordinairement du cuivre et du fer, et quelquefois des traces d'argent. Pour l'avoir à l'état de pureté parfaite, il faut le dissoudre dans l'acide nitrique, évaporer la dissolution jusqu'au point où elle cristallise, et la débarrasser des métaux étrangers par des cristallisations réitérées. Le nitrate est réduit en poudre, chauffé dans un creuset, pour chasser l'acide nitrique, et fondu avec un peu de flux noir, qui réduit le plomb.

Le plomb pur a une couleur grisâtre, beaucoup d'éclat, et quand il n'a pas été refroidi trop rapidement, il est si mou que, même en disques épais, on peut le ployer facilement, presque comme du cuir mouillé. Il déteint un peu, et laisse sur le papier et la toile une trace semblable à celle que produit la plombagine. Sa pesanteur

spécifique est de 11,445; celle du plomb impur ne s'élève qu'à 11,352. Elle n'augmente pas par le martelage. Le plomb peut être réduit en lames minces, mais il a peu de ténacité. Un fil de $\frac{1}{10}$ de pouce d'épaisseur se rompt déjà quand on y suspend un poids de vingt-neuf livres et demie. Le plomb fondu se fige, d'après Creighton, à + 322 $\frac{1}{4}$ degrés, et sa température ne s'élève pas, comme celle de l'étain et du bismuth, au moment de la solidification. Chauffé au rouge blanc, il entre en ébullition, et commence à se volatiliser; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en pyramides à quatre faces ou en octaëdres. Le meilleur dissolvant du plomb est l'acide nitrique; mais quand on ajoute à ce dernier de l'acide sulfurique, il ne dissout, pour ainsi dire, point de plomb : l'acide hydrochlorique diminue aussi le pouvoir dissolvant de l'acide nitrique; cela tient à ce qu'il se forme dans les deux cas des combinaisons très-peu solubles.

Oxides de plomb. Le plomb a quatre degrés d'oxidation : un sousoxide, un oxide et deux suroxides. Son affinité pour l'oxigène n'est pas assez forte pour qu'il puisse décomposer l'eau, en se dissolvant dans les acides.

1° *Sousoxide de plomb.* Il se forme quand le plomb reste exposé à l'air. L'éclat du métal disparaît peu à peu, et il se couvre d'une pellicule de couleur bleue grisâtre qui devient de plus en plus foncée. Si l'on tient le plomb à une température élevée, qui cependant ne suffit pas pour le faire entrer en fusion, cette pellicule augmente d'épaisseur, et finit par devenir d'un noir grisâtre. Si l'on chauffe le métal, jusqu'à ce qu'il soit fondu, la pellicule s'oxide à l'instant même, et prend une couleur jaune brunâtre. On obtient ce sousoxide en plus grande quantité, lorsqu'on soumet l'oxalate plombique à la distillation sèche : il se dégage un mélange de gaz oxide et acide carboniques, et il reste dans la cornue une poudre d'un gris foncé. Ce mode de préparation a été découvert par Dulong. Les propriétés chimiques et

la composition de ce sousoxide n'ont point été examinées.

2° *Oxide plombique.* On l'obtient quand du plomb fondu s'oxide à l'air, ou quand on dissout du plomb dans l'acide nitrique, qu'on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et qu'on calcine le résidu dans un creuset de platine. Sa couleur est jaune; mais il donne une trace jaune rougeâtre ou presque rouge quand on le raie, et se réduit, par la trituration, en une poudre jaune rougeâtre. Les sels plombiques, qui sont décomposés par l'action du feu, sans être fondus, par exemple le sous-nitrate et l'oxalate, donnent un oxide pulvérulent d'une couleur jaune de soufre très-belle, qui passe au rouge par la trituration. On l'appelait autrefois *massicot.* Houtou-Labillardière a trouvé qu'en dissolvant de l'oxide plombique dans la soude caustique, et abandonnant la dissolution, pendant quelques mois, à l'action de l'air, l'oxide cristallisait sous forme de dodécaëdres réguliers, blancs et demi-transparens, qui n'étaient pas altérés par l'action de la chaleur rouge, et qui, par conséquent, ne contenaient point d'eau. En examinant ces cristaux, il a trouvé qu'ils consistaient en oxide plombique pur. Si l'on précipite le nitrate ou l'acétate plombique par l'hydrate potassique, et qu'on fasse digérer le précipité avec un léger excès d'hydrate, celui-ci enlève tout l'acide au soussel qui s'est formé, et dissout une petite portion d'oxide. Le résidu est de l'hydrate plombique; cet hydrate est blanc, et contient 92,5 parties d'oxide plombique et 7,5 d'eau, qui renferment l'un et l'autre les mêmes quantités d'oxigène.

D'après les expériences de Guyton-Morveau, l'oxide plombique est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau qui contient la moindre trace de sel. Si l'on verse de l'eau distillée dans un vase de plomb, et qu'on l'y laisse pendant quelque temps, le plomb est attaqué, et l'eau acquiert la propriété d'exercer une faible action alcaline sur le papier de tournesol rougi; elle brunit quand on y fait arriver du gaz sulfide hy-

drique, et elle est troublée par l'acide sulfurique. L'eau de source, au contraire, qui contient des sels, ne dissout point de plomb. L'oxide plombique fond au rouge vif, et donne une masse quelquefois transparente, d'un rouge brique foncé, qui se divise aisément en écailles cristallines, un peu flexibles. A une température plus élevée, une partie de l'oxide se réduit, et du plomb métallique se rassemble au fond du vase : c'est ce qui arrive surtout quand on fond l'oxide plombique, à une très-haute température, dans des creusets d'argent ou de platine. On rencontre dans le commerce, sous le nom de *litharge*, un oxide plombique contenant du fer, du cuivre, un peu d'argent et d'acide silicique. Cet oxide provient de l'extraction de l'argent en grand : il est tantôt jaune et cohérent, et alors il porte le nom de litharge jaune; tantôt d'un jaune brunâtre et composé d'une multitude de paillettes demi-transparentes, et, dans ce cas, on l'appelle litharge rouge. Il attire lentement l'acide carbonique de l'air, et c'est pour cela qu'il se dissout dans les acides avec une effervescence d'autant plus forte, que sa préparation date de plus loin.

L'oxide plombique se combine avec les alcalis et les terres. Ses combinaisons avec la potasse et la soude cristallisent. Onze parties de potasse et treize parties de soude en dissolvent une d'oxide plombique. La dissolution est jaunâtre et donne, par l'évaporation, des paillettes cristallines. Une dissolution de carbonate plombique est incolore. Du lait de chaux, bouilli avec de l'oxide plombique, en dissout une petite portion. On s'est servi de cette dissolution pour teindre les cheveux en noir. Si l'on évapore la liqueur dans un appareil distillatoire, le composé cristallise en petites aiguilles qui contiennent $\frac{1}{10}$ d'oxide plombique. La combinaison de la baryte avec cet oxide ne cristallise pas. Quand on chauffe l'oxide plombique avec des terres ou des oxides métalliques, on obtient des verres qui entrent en fusion à une température bien plus basse que le cristal ordinaire. J'en parlerai plus au long à l'occasion du silicate

plombique. La facilité avec laquelle l'oxide plombique entre en fusion et dissout les terres, fait qu'il perce les creusets. Les anciens chimistes ont fait beaucoup de recherches pour découvrir une matière propre à faire des creusets qui ne fussent point attaqués par cet oxide : le résultat de leurs travaux fut que rien ne lui résiste parfaitement, mais que les creusets qui opposent le plus de résistance à son action dissolvante, sont ceux que l'on obtient en mêlant de l'argile, exempte de fer, avec de cette même argile calcinée et réduite en poudre grossière; on les faisait fortement rougir avant de s'en servir.

L'oxide plombique est composé de 92,83 parties de métal et de 7,17 d'oxigène; ou de 100 parties du premier et de 7,725 du second.

3° *Suroxide plombeux.* On obtient cet oxide, qui porte communément le nom de *minium*, en prenant de l'oxide plombique réduit en poudre fine par la trituration et la lévigation, le calcinant jusqu'au rouge naissant dans des fourneaux particuliers, puis fermant tous les courans d'air, et laissant refroidir l'oxide avec le fourneau, après en avoir retiré le combustible. Plus le refroidissement est lent, mieux l'opération marche. Refroidi jusqu'à un certain point, l'oxide plombique s'oxide aux dépens de l'air; mais il faut que le refroidissement du fourneau s'opère avec assez de lenteur pour que cette température se maintienne pendant le temps nécessaire à la conversion totale de l'oxide plombique en minium. Celui-ci a une belle couleur rouge, tirant un peu sur le jaune. Chauffé jusqu'au rouge, il se décompose, dégage de l'oxigène, et laisse de l'oxide plombique. Il ne se combine pas avec d'autres corps oxidés, sans se convertir en même temps en oxide plombique. Le minium qu'on rencontre dans le commerce est fabriqué avec de la litharge, et contient par conséquent tous les corps étrangers qui se trouvent dans celle-ci, plus de l'oxide plombique : on peut le débarrasser de ce dernier, en le faisant digérer à froid, avec du vinaigre faible. Le mi-

nium se rencontre quelquefois dans le règne minéral, quoique très-rarement.

Le suroxide plombeux est formé de 89,62 parties de plomb et 10,38 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et de 11,59 du second; d'où il résulte qu'il contient une fois et demie autant d'oxigène que l'oxide plombique. D'après Longchamp, il ne constituerait point un degré particulier d'oxidation, et serait seulement une combinaison d'oxide plombique et de suroxide plombique, pouvant avoir lieu en proportions différentes. Houtou-Labillardière a trouvé, dans les démolitions d'un four à minium, des cristaux d'un rouge orangé, qui renfermaient, d'après son analyse, trois parties d'oxide plombique et une de suroxide. Mais le fait suivant paraît s'opposer à ce qu'on admette que le minium ait une pareille composition. Quand on traite le minium par l'acide acétique concentré, il devient d'abord blanc, puis se dissout totalement dans une nouvelle quantité d'acide, qui n'en est point coloré. Mais peu à peu la dissolution se décompose, et il s'en sépare du suroxide plombique, de couleur brune noirâtre.

4° *Suroxide plombique.* On l'obtient en introduisant le minium dans une dissolution de chlore, ou en versant un acide quelconque, excepté l'acide hydrochlorique, sur du minium : ordinairement on se sert pour cela d'acide nitrique pur et exempt de chlore. L'acide décompose le minium, dont il réduit une portion à l'état d'oxide plombique, qui se dissout; tandis que l'oxigène, qui devrait se dégager, se combine avec l'autre portion, et la convertit en suroxide plombique. Si l'on s'est servi d'une quantité suffisante d'acide, le minium se transforme totalement en oxide et en suroxide plombiques. On décante le nitrate plombique, on lave avec de l'eau bouillante la poudre qui reste, et qui est d'un brun foncé, puis on la sèche. Le suroxide plombique est d'une couleur brune foncée, presque noire, qui s'éclaircit au bout d'un long espace de temps. Par la calcination, il se convertit en oxide plombique et dégage de

l'oxigène. Quand on verse de l'ammoniaque sur cet oxide, il est réduit, avec formation d'eau et de nitrate plombique. En le broyant avec $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ de soufre, il s'enflamme. L'acide hydrochlorique forme avec lui du gaz chlore et du chlorure plombique. Lorsqu'on le saisit avec les mains nues, surtout un peu humides, il répand une odeur très-désagréable de chlore ou de suroxide hydrique, qui se conserve long-temps, et provient de ce que l'acide libre et le sel marin, qui font partie de la matière de la transpiration, réagissent simultanément sur lui et le décomposent. Chevreul a trouvé qu'en chauffant, dans un creuset de platine, de la potasse et du verre contenant de l'oxide plombique, ce dernier se convertissait en plomb métallique qui s'alliait au platine, et en suroxide plombique qui restait sous forme de grains cristallins quand on dissolvait la masse dans l'eau.

Le suroxide plombique est employé dans les analyses chimiques pour séparer le gaz acide sulfureux d'un mélange de gaz. Il absorbe ce gaz avec beaucoup de facilité, en donnant naissance à du sulfate plombique. Quand on l'introduit dans l'acide sulfureux pur, il s'échauffe, d'après Vogel, au point de devenir rouge.

Il est composé de 86,62 parties de plomb et 13,38 d'oxigène; ou 100 parties du premier se combinent avec 15,45 d'oxigène pour le produire : il renferme, d'après cela, deux fois plus d'oxigène que l'oxide plombique.

Sulfures de plomb. Le plomb se combine en plusieurs proportions avec le soufre : la combinaison la mieux connue est celle qui constitue le *sulfure plombique.* On la rencontre dans la nature, où elle se présente assez généralement sous forme de cristaux cubiques. Les minéralogistes lui ont donné le nom de galène. Sa pesanteur spécifique est de 7,585.

Quand on fait fondre du plomb divisé avec du soufre, le mélange s'échauffe jusqu'au rouge naissant, et on obtient une masse poreuse, grise, qui contient des traces d'hydrogène, et qui prend une texture cristalline et un

bel éclat métallique lorsqu'on la chauffe en vases clos, jusqu'au rouge blanc. Elle ne fond qu'à une température très-élevée, et commence en même temps à se sublimer.

En faisant fondre de l'oxide plombique avec du soufre, on obtient un mélange de sulfate et de sulfure plombiques.

Par la voie humide on se procure du sulfure plombique, en mettant le sulfide hydrique en contact avec un sel plombique quelconque. Le précipité qui se forme au premier instant, et qui se trouve délayé dans la liqueur, est brunâtre; mais, en se rassemblant, il devient parfaitement noir (1).

Le sulfure plombique est une sulfobase très-énergique. Il est totalement insoluble dans les alcalis; l'acide nitrique le décompose facilement, et le transforme en nitrate et en sulfate plombiques, en mettant une certaine quantité de soufre à nu. Si on le fait fondre avec du carbonate potassique, on obtient, d'après Berthier, la moitié du plomb; mais si l'on ajoute en même temps, dix à quinze pour cent de fer, tout le plomb est mis en liberté.

Le sulfure plombique est formé de 86,55 parties de plomb et de 13,45 de soufre; ou de 100 du premier et de 15,54 du second.

Le plomb possède, d'après les expériences de Bredberg, deux degrés moins élevés de sulfuration, qu'on peut appeler soussulfures plombeux et plombique.

---

(1) Autrefois on adoucissait souvent les vins aigres, en y ajoutant du plomb; pour découvrir la présence de ce dernier, on employait un réactif, portant le nom de *liqueur probataire*. C'était une dissolution de sulfure de calcium, précipitée par un excès d'acide, filtrée et conservée dans un flacon bien bouché. Dans cet état, on pouvait la considérer comme une eau acide, chargée de gaz sulfide hydrique. Mêlée avec le vin, elle lui faisait prendre une couleur noire, quand il contenait du plomb; l'acide libre empêchait la réaction du sulfide hydrique sur le fer.

On prépare le *soussulfure plombeux* en mêlant exactement 25 parties de galène en poudre fine, avec 21,6 parties de plomb en grenaille, et faisant fondre le mélange dans un creuset de charbon, sans y rien ajouter. On obtient un culot de couleur plombée un peu foncée, que l'on peut couper au couteau, et dont la cassure est grenue. Il contient, d'après l'analyse de Bredberg, 3,818 pour cent de soufre, c'est-à-dire que 100 parties de métal y sont combinées avec 3,96 parties de soufre; ce qui est le quart de la quantité de soufre que renferme le précédent.

On obtient le *soussulfure plombique* en mêlant les mêmes substances et dans les mêmes proportions, et faisant fondre le mélange avec du borax dans un creuset de Hesse. Il se présente sous forme d'une masse fondue, qui s'aplatit un peu sous le marteau. Sa cassure est cristalline et lamelleuse. Il contient 7,207 pour cent de soufre; 100 parties de plomb y sont combinées avec moitié moins de soufre que dans le sulfure plombique.

Bredberg explique la formation de ces degrés de sulfuration en admettant que, dans le premier cas, il se volatilise du plomb, jusqu'à ce qu'il reste une combinaison qui n'en abandonne plus; tandis que, dans le second, le métal s'oxide et se dissout dans le borax, jusqu'à ce qu'il reste une combinaison qui résiste à l'action dissolvante du borax. Ces degrés de sulfuration du plomb et les soussulfures correspondans de quelques autres métaux, par exemple, du fer et du cuivre, se rencontrent, d'après Bredberg, dans les sulfures métalliques qui se produisent pendant l'extraction du cuivre, du plomb et de l'argent dans les usines.

Les degrés plus élevés de sulfuration du plomb, que nous pouvons appeler sursulfures, sont peu connus. Si l'on expose du suroxide plombeux et du suroxide plombique humides à l'action du gaz sulfide hydrique, on obtient des combinaisons de plomb avec plus de soufre, mais qui n'ont point encore été examinées. Quand on

mêle un sel plombique avec la dissolution d'un sursulfure de potassium, il se forme au premier instant un précipité d'un beau rouge de sang; qui ne tarde pas à se décomposer dans la liqueur, et à devenir noir. Ce précipité rouge est une combinaison de plomb avec une plus grande quantité de soufre, dont l'excès se sépare peu de temps après la précipitation, de sorte qu'il reste du sulfure plombique de couleur noire, mêlé avec du soufre.

Phosphure de plomb. Il est difficile de combiner, par la fusion, le plomb avec le phosphore, et ce dernier se volatilise en grande partie à la chaleur rouge. Si l'on mêle une dissolution de phosphore dans l'alcool ou l'éther avec une dissolution de plomb, il se précipite du phosphure de plomb. On obtient le même phosphure, quand on fait passer du gaz phosphure d'hydrogène à travers la dissolution d'un sel plombique; mais l'affinité en vertu de laquelle la combinaison s'est opérée, est si faible, que la majeure partie du phosphore distille avant que la masse entre en fusion. Le phosphure fondu contient fort peu de phosphore; il est un peu plus blanc que le plomb : on peut le couper au couteau, mais il se brise par le choc du marteau.

Carbure de plomb. Le carbone se combine aisément avec le plomb au moment où ce dernier se réduit. Si l'on mêle de l'oxide plombique trituré avec de la poudre de charbon, et qu'on calcine le mélange dans un creuset couvert, on obtient une poudre noire, qui est du carbure de plomb. Chauffé dans un creuset non couvert, ce carbure prend feu, et brûle sans flamme; le charbon est oxidé, et le plomb se sépare à l'état de petits globules métalliques. Quand on chauffe du cyanure plombique en vases clos, on obtient aussi du carbure de plomb, et il se dégage du gaz nitrogène. Les résidus qui proviennent de la distillation sèche des sels plombiques à acides végétaux, consistent aussi en carbure de plomb, parfois pyrophorique.

On ne connaît pas de combinaison du plomb avec l'hydrogène.

Alliages de plomb. Le plomb se combine facilement avec la plupart des métaux.

Fondu avec un quart de son volume de *potassium*, il donne une masse solide, cassante, dont la cassure est à grain fin, et que l'air et l'eau décomposent facilement.

En le faisant fondre avec un quart de son volume de *sodium*, il s'y combine avec dégagement de lumière, en donnant naissance à un globule métallique, bleuâtre et malléable, que l'eau et l'air décomposent avec lenteur. Avec un tiers de son volume de sodium, le plomb forme une masse non malléable, qui se décompose avec falicité.

Ces alliages peuvent aussi être produits par la fusion du plomb avec les surtartrates alcalins; mais, dans ce cas, ils contiennent peu de métal alcalin.

Le plomb et le *sélénium* se combinent avec dégagement de lumière, et produisent, par leur union, une masse poreuse, d'un gris clair, qui n'entre pas en fusion à la chaleur rouge. Elle est molle et prend, avec le poli, une couleur blanche argentine. Quand on la chauffe à feu nu, il se dégage d'abord un peu de sélénium; puis, à une température plus élevée, il se volatilise du séléniure de plomb, sous forme d'une fumée épaisse, et le résidu entre en fusion à l'aide d'une forte chaleur. En grillant du séléniure de plomb, au chalumeau, sur du charbon, il se transforme peu à peu en soussélénite plombique, qui finit par pénétrer tout d'un coup dans le charbon, en laissant une pellicule douée d'un éclat argentin et qui consiste en séléniure plombique réduit. Le plomb pur se combine, à une température élevée, avec une petite quantité de séléniure plombique, qui le rend plus blanc, et diminue sa fusibilité et sa ductilité. On rencontre le séléniure plombique dans le Hartz et, en petite quantité, dans la galène cubique, conchoïde, des mines de cuivre, à Atwidaberg et à Fahlun.

Le plomb et l'*arsenic* produisent, quand on les fond ensemble, une masse métallique cassante, de texture

lamelleuse, qui contient environ un sixième d'arsenic. Pour préparer la grenaille de plomb, on ajoute un peu d'arsenic au plomb, qui alors s'arrondit mieux. C'est à Southwark, en Angleterre, qu'on a commencé à préparer la dragée de plomb, en faisant tomber le métal, sous forme de gouttes, du haut d'une tour. Avant cette époque, on le coulait dans l'eau à travers un tamis. La dragée la plus belle et la plus ronde se fabrique dans un puits de la mine de Fahlun, dans lequel on fait tomber le métal fondu. Pour avoir l'arséniure de plomb nécessaire à cette opération, il suffit de faire fondre le plomb avec de l'acide arsénieux; il se forme ainsi de l'arséniate et de l'arséniure plombiques.

Le *tungstène* s'allie au plomb. Quatre parties de plomb et une partie de tungstène forment un alliage d'un brun sale et foncé, ayant peu d'éclat. Il est poreux et un peu malléable; mais il ne tarde pas à se réduire en paillettes.

Très-peu de *molybdène* rend le plomb plus blanc, tandis qu'une plus grande quantité de ce métal le rend noir et cassant.

Avec parties égales d'*antimoine*, le plomb donne une masse poreuse et cassante; avec un tiers d'antimoine, il produit un alliage malléable, mais poreux et dur; avec un quart jusqu'à un seizième d'antimoine, il forme la combinaison dont on se sert ordinairement pour fondre les caractères typographiques. Quelquefois on ajoute un peu de zinc ou de bismuth à cet alliage.

Le plomb s'unit aisément au *tellure*. Cette combinaison existe dans les mines d'or de la Transylvanie; elle s'y trouve unie au telluride aurique, constituant la base d'un tellurisel.

J'ai parlé des combinaisons du plomb avec les métaux nobles, en décrivant ces derniers.

Lorsqu'on fait fondre une partie d'*iridium* avec huit parties de plomb, on obtient un alliage malléable, qui est plus dur que le plomb; quand on le soumet à la

coupellation, l'iridium reste sous forme d'une poudre grossière, de couleur foncée.

Le *mercure* se combine très-aisément avec le plomb. L'amalgame qui en résulte a une pesanteur spécifique supérieure à celle des deux métaux pris isolément. D'après Kupffer, la contraction la moins forte a lieu quand on combine trois parties de mercure en volume avec une partie de plomb. A parties égales, on obtient un amalgame susceptible de donner des cristaux. Un amalgame de trois parties de mercure, d'une de plomb et d'une de bismuth, est si liquide, qu'on peut le passer à travers une peau chamoisée, comme le mercure pur.

Le plomb ne se combine que difficilement avec le *cuivre*, et seulement au rouge blanc; pour que l'alliage se conserve, il faut se hâter de le couler et de le faire refroidir. Quand on le chauffe ensuite jusqu'à la température où le plomb entre en fusion, ce dernier s'écoule, et le cuivre reste presque pur, sous forme d'une masse poreuse. Si le mélange contient de l'argent, celui-ci est entraîné par le plomb. Une petite quantité de plomb fait perdre au cuivre sa malléabilité et le rend par conséquent impropre à être allié à l'or. Le cuivre préparé à Fahlun et à Atwidaberg contient souvent un peu de plomb, provenant de la galène disséminée dans la mine de cuivre.

En alliant le plomb au *bismuth*, on obtient un culot métallique, gris foncé, qui est malléable, tant que la quantité du bismuth n'excède pas celle du plomb. La ténacité du plomb est augmentée par le bismuth, et Muschenbroek a trouvé qu'un alliage de trois parties de plomb et de deux de bismuth était dix fois plus tenace que le plomb pur.

Le plomb et l'*étain* s'allient en toutes proportions. En faisant fondre ensemble deux parties d'étain et une de plomb, en volumes, on obtient, d'après Kupffer, un alliage dont la pesanteur spécifique est la moyenne de celle des deux métaux. Mais quand on ajoute une

plus grande proportion d'étain, la combinaison augmente de volume et sa densité diminue. L'alliage de plomb et d'étain sert à la fabrication des tuyaux d'orgue; et tout l'étain qu'emploient les potiers d'étain renferme un peu de plomb. L'étain dont on fait, en Suède, différens ustensiles, peut être de trois espèces : l'une contenant trois pour cent, l'autre dix-sept pour cent, et la troisième cinquante pour cent de plomb. L'emploi de cette dernière espèce n'est permis que pour de petits objets, tels que des jouets d'enfans et autres semblables. On a essayé de déterminer la quantité de plomb contenue dans l'étain, au moyen de la pesanteur spécifique; mais comme le mélange augmente de volume, pendant la fusion, et acquiert une pesanteur spécifique inférieure à celle qu'il devrait avoir d'après le calcul, on ne peut guère se servir de ce moyen. Avec parties égales de plomb et d'étain, on prépare la soudure des ferblantiers. Cette combinaison est remarquable par la facilité avec laquelle elle s'enflamme à la chaleur rouge, et continue à brûler sans le secours de la chaleur extérieure; l'oxide qui se forme dans ce cas produit des végétations semblables à des choux-fleurs. Quelquefois même ce mélange d'oxides s'échauffe à un tel point, qu'il se volatilise en grande partie. C'est lui qui fait la base de l'émail ordinaire et de l'émail des poêles blancs d'appartement. Dix-neuf parties de plomb et vingt-neuf parties d'étain forment un alliage très-fusible, avec lequel on fait ce qu'on appelle les brillans de Fahlun : on réunit quelques tubes de verre, qui, soudés chacun à l'une de leurs extrémités, ont été taillés en manière de brillans et bien polis, puis on en forme la figure de brillans assemblés, que l'on veut imiter; ensuite on fait fondre le mélange, et quand il est assez refroidi pour qu'il en reste un peu d'adhérent à un morceau de verre qu'on y enfonce, on écume bien la surface avec une carte, et on plonge les tubes taillés dans le métal limpide, dont une couche mince se fige sur le verre; cette couche se détache facilement après

le refroidissement, et ressemble alors à un assemblage de pierres taillées en relief. Si l'on encadre une grande lentille dans un disque de liége, et qu'on la plonge de même dans le métal bien écumé, on obtient un miroir ardent dont la distance focale est moitié de celle de la lentille. Je me suis souvent procuré d'excellens miroirs ardens, en plongeant dans cet alliage de grandes cornues, à l'aide desquelles j'obtenais un segment de 20 degrés. Ces miroirs ont besoin d'être plongés plusieurs fois de suite pour acquérir l'épaisseur convenable, et il faut en garnir le côté postérieur avec du plâtre. Le côté poli se conserve très-bien à l'air, lorsqu'on le garantit de la poussière; mais on ne peut point y toucher, ni le nettoyer, sans qu'il se raie et perde son poli. Un mélange d'une partie de plomb, d'une d'étain et de deux de bismuth, ou de huit parties de bismuth, de cinq de plomb et de trois d'étain, est si fusible, qu'il fond dans l'eau bouillante. Suivant Erman fils, l'alliage fait d'après les premières proportions, change de volume par la chaleur, d'une manière très-singulière. Si l'on suppose son volume à zéro égal 100, il augmente régulièrement jusqu'à + 44 degrés, température à laquelle il est de 100,83; si on le chauffe davantage, il se condense, jusqu'à ce que, entre + 57 et + 58 degrés, il ait repris le même volume qu'à zéro, c'est-à-dire 100; il continue à se condenser jusqu'à 68,8 degrés, où son volume est de 99,389; à partir de ce point, il recommence à se dilater; de sorte qu'à + 87,5 degrés, il atteint pour la troisième fois le volume de zéro. A + 93,75, il entre en fusion, et son volume est alors de 100,86. L'alliage fait d'après la dernière des deux proportions précitées, a été découvert par Newton; de là le nom d'alliage fusible de Newton qu'on lui a donné. Si on le plonge rapidement dans de l'eau froide, qu'on l'en retire de suite et qu'on le prenne dans la main, il redevient assez chaud, au bout de quelques instans, pour brûler les doigts. Ce phénomène tient à ce que pendant la solidification et la cristallisation des parties in-

ternes, le calorique latent de ces dernières est mis en liberté et se communique à la surface, auparavant figée et refroidie. Si l'on ajoute à la masse un seizième de son poids de mercure, elle devient encore plus fusible. On en fait des cuillers à thé, qui se ramollissent et fondent, quand on les plonge dans du thé bien chaud. Pour étamer l'intérieur de tubes de verre avec cet alliage, on place un bout du tube dans l'alliage fondu, on aspire par l'autre bout pour y faire monter l'alliage, et on le laisse sortir de suite; il reste alors sur la paroi interne du tube une mince pellicule miroitante. J'ai déjà dit, en parlant de l'étain, qu'un alliage semblable sert à étamer les globes de verre. Döbereiner a remarqué qu'en faisant un mélange de 118 parties de râpure d'étain, 201 de râpure de plomb, 284 de bismuth réduit en poudre fine, et 1616 de mercure à + 18 degrés, la température s'abaisse de + 18 jusqu'à — 10 degrés, par la dissolution des métaux solides.

Tout le monde connaît les usages du plomb pour couvrir les toits des édifices, pour faire des réservoirs, des tuyaux de conduite, des ustensiles propres à faire bouillir de certains liquides, etc. Dans l'art de la teinture, on se sert de l'acétate plombique pour préparer les acétates aluminique et ferroso-ferrique, qui sont des mordans d'un usage très-étendu. En médecine, on emploie les sels plombiques à l'extérieur et à l'intérieur. Pris intérieurement, ils agissent comme substances astringentes. On n'administre guère que l'acétate, et on le donne dans des hémorragies, ainsi que dans les cas de phthisie. L'usage long-temps prolongé de ce sel développe des affections scorbutiques. Prises à fortes doses, les préparations de plomb produisent une espèce de constipation, de paralysie des intestins et d'affreuses douleurs d'entrailles, accidens dont l'ensemble est désigné sous le nom de *colique de plomb*. Les ouvriers qui travaillent dans les manufactures de blanc de plomb, sont exposés à la même maladie, quand ils travaillent sans que leurs mains soient garnies de gants, et chez eux elle est d'au-

tant plus dangereuse, qu'elle se développe d'une manière lente : aussi produit-elle alors des douleurs plus fortes, qui résistent avec une grande opiniâtreté aux secours de la médecine ; souvent les bras et les jambes tombent en paralysie, et la maladie est incurable.

14. *Du cadmium.*

Ce métal a été découvert au commencement de l'année 1818. L'année précédente, la fabrique de produits chimiques, à Schönebeck, avait fourni à plusieurs pharmaciens allemands un oxide zincique impur, qu'on avait obtenu en Silésie, en procédant à la réduction du zinc, et que l'on avait débarrassé par la lévigation des impuretés qui pouvaient s'y trouver à l'état de simple mélange. Cet oxide zincique fut rejeté en plusieurs endroits par les médecins, parce qu'on trouva qu'après l'avoir dissous dans un acide, il donnait avec le sulfide hydrique un précipité jaune, que l'on supposa provenir de la présence de l'arsenic. Ces observations furent faites sur différens points, de manière que plusieurs personnes, éloignées les unes des autres se trouvèrent conduites à analyser en même temps l'oxide en question, et firent simultanément la découverte du nouveau métal. La première notice, publiée à ce sujet, fut celle que Roloff inséra dans le cahier d'avril 1818 du Journal médical de Hufeland. Peu de temps après, Hermann, propriétaire de la fabrique de Schönebeck, annonça qu'il avait trouvé un métal nouveau dans l'oxide zincique de Silésie ; là-dessus, Stromeyer, à qui principalement nous sommes redevables de ce que nous savons sur ce métal, rappela que, dès la fin de l'année 1817, il l'avait trouvé dans l'oxide zincique impur, et dans plusieurs minerais zincifères, et qu'il lui avait donné le nom de *cadmium*, tiré de *cadmia fossilis*, dénomination sous laquelle on désignait autrefois le minerai ordinaire de zinc.

Le cadmium se rencontre, surtout en Silésie, dans plusieurs minerais de zinc, mais toujours en très-petite

quantité; il est facile de reconnaître sa présence au moyen du chalumeau; car, à la première impression du feu de réduction, les minéraux cadmifères tapissent le charbon tout autour d'eux d'un cercle jaune rougeâtre d'oxide cadmique. Pour obtenir le cadmium, on s'est presque toujours servi jusqu'à présent de l'oxide zincique impur de Silésie, qui en contient, suivant Hermann, depuis 1 $\frac{1}{2}$ jusqu'à 11 pour cent.

Pour extraire le cadmium du minéral qui le renferme, on dissout ce dernier dans l'acide sulfurique, on étend d'eau la dissolution qui doit contenir un excès d'acide, et on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité jaune. Ce précipité est du sulfure de cadmium. On le dissout dans l'acide hydrochlorique concentré, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, puis on dissout le sel dans l'eau et on le précipite par le carbonate ammonique. Il faut mettre un excès de ce dernier pour dissoudre le cuivre ou le zinc qui aurait pu être précipité par le gaz sulfide hydrique. On fait rougir le carbonate cadmique ainsi obtenu, on le mêle avec du noir de fumée calciné, et on chauffe le mélange dans une cornue de verre ou de porcelaine, jusqu'au rouge obscur; l'oxide se réduit et le métal distille.

Hérapath a fait voir que l'on peut, en fabriquant le zinc, obtenir facilement du cadmium à l'aide d'une disposition convenable. Quand, après avoir réduit le zinc, on le distille *per descensum*, comme je le dirai plus bas, les premières portions du gaz métallique qui se dégage, prennent feu, si le tube est ouvert, et brûlent avec une flamme brune. En Angleterre, les ouvriers ont l'habitude de le laisser brûler, jusqu'à ce que la flamme devienne blanche, époque à laquelle ils ajoutent au tube une alonge par laquelle les vapeurs de zinc sont conduites dans de l'eau. La flamme brune provient du cadmium qui se réduit et se volatilise le premier, et l'on peut recueillir l'enduit brun d'oxide qui résulte de la combustion, ou, ce qui vaut encore mieux, condenser à part

la portion de métal qui distille la première, la dissoudre ensuite dans l'acide sulfurique, et la purifier par la méthode qui a déjà été indiquée.

Le cadmium a la couleur de l'étain; il est brillant, et susceptible d'un beau poli. Sa cassure est fibreuse; il cristallise facilement en octaëdres réguliers, et en se solidifiant, sa surface se couvre d'arborisations en feuilles de fougère. Il est mou, facile à ployer, à limer et à couper, et tache comme le plomb, les corps qui le touchent; il est plus dur et a plus de ténacité que l'étain. Lorsqu'on le ploie, il fait entendre un cri comme l'étain. Il est très-ductile, et l'on parvient aisément à le tirer en fils, et à le réduire, par le marteau, en feuilles très-minces, sans qu'il se fendille sur les bords; cependant l'action prolongée du marteau y produit de petites fissures. Hérapath indique, comme un signe propre à faire juger de sa pureté, qu'il puisse être coupé avec des tenailles incisives, sans que la partie moyenne se brise; si elle se rompt, il contient de l'étain. Sa pesanteur spécifique, à l'état fondu, est de 8,604 à + 16,5 degrés, et de 8,6944 quand il a été martelé.

Il est très-fusible et se liquéfie bien au-dessous du rouge. A une température qui paraît dépasser de peu le point d'ébullition du mercure, il bout et distille sous forme de gouttes. Les vapeurs de cadmium n'ont point d'odeur particulière.

De même que l'étain, il n'éprouve aucune altération à l'air, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il se couvre d'une pellicule grisâtre, d'un aspect demi-metallique. Si on le chauffe à l'air libre, il s'enflamme facilement, et brûle en répandant une fumée jaune brunâtre, et déposant un enduit jaune sur les corps environnans. Cette fumée n'a point d'odeur spéciale.

Le cadmium est du nombre des métaux qui se dissolvent dans les acides, avec dégagement de gaz hydrogène; cependant cela n'arrive qu'avec les acides puissans, et à l'aide de la chaleur. Les dissolutions sont incolores. D'après Hérapath, le chromate potassique ne les trouble pas, et quand il y fait naître un

précipité, c'est une preuve qu'elles contiennent du zinc ou du plomb.

Oxide cadmique. On ne connaît au cadmium qu'un seul oxide, qu'on obtient par la combustion du métal; ou bien en précipitant une dissolution d'oxide cadmique par un carbonate alcalin, lavant et calcinant le précipité. La couleur de l'oxide cadmique varie suivant son état d'agrégation; elle est d'un jaune rougeâtre foncé, d'un brun clair, d'un brun foncé, ou même noire. Sa pesanteur spécifique est de 8,183. Il n'est point fusible et ne se volatilise pas à une très-haute température : mais quand on le mêle avec du charbon en poudre, il paraît se volatiliser, même à l'aide d'une chaleur modérée, à cause de la facilité avec laquelle il se réduit, et parce que le métal volatilisé s'enflamme et reproduit de l'oxide, en brûlant à l'air libre. Quand on soumet le cadmium, dans un matras de verre à long col, à une légère ébullition long-temps prolongée, on obtient, d'après Hérapath, de l'oxide cadmique cristallisé en aiguilles purpurines, opaques, et groupées en forme de rayons. L'oxide cadmique est insoluble dans l'eau; mais il forme avec elle un hydrate que l'on obtient en le précipitant, par un alcali caustique, de sa dissolution dans un acide. L'*hydrate cadmique* est blanc, perd son eau par l'action de la chaleur, et absorbe de l'acide carbonique quand on le conserve dans des vaisseaux ouverts. Les alcalis caustiques fixes ne le dissolvent pas; mais il est soluble dans l'ammoniaque. L'oxide cadmique anhydre, sur lequel on verse de l'ammoniaque, devient d'abord blanc, et se dissout ensuite. Si l'on chasse l'ammoniaque par l'évaporation, l'oxide se dépose à l'état d'hydrate mucilagineux. Le carbonate ammonique ne le dissout pas : aussi se sert-on de ce sel pour débarrasser l'oxide cadmique de l'oxide zincique qu'il peut contenir, et qui en est dissous.

L'oxide cadmique est composé de 87,45 parties de cadmium et 12,55 d'oxigène; ou 100 parties de métal y sont combinées avec 14,351 d'oxigène.

Sulfure cadmique. Le cadmium se combine avec le

soufre par la voie humide et par la voie sèche. Le gaz sulfide hydrique forme, dans les dissolutions de cadmium, un précipité de belle couleur jaune ou rouge de feu, qui ressemble un peu à l'orpiment; il s'en distingue toutefois en ce qu'il ne se rassemble point en flocons, et par la facilité avec laquelle il tombe au fond de la liqueur. Par la voie sèche, on obtient cette combinaison moins facilement, en faisant fondre du cadmium avec du soufre, qu'en calcinant un mélange d'oxide cadmique et de soufre.

Le sulfure cadmique est fixe. Il n'entre en fusion qu'au rouge blanc naissant, et il cristallise, pendant le refroidissement, en lames micacées, demi-transparentes, d'une belle couleur citrine. Tant qu'il est chaud, sa couleur paraît d'un rouge cramoisi foncé; mais elle passe au jaune par le refroidissement. A froid, il est dissous par l'acide hydrochlorique concentré, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, sans dépôt de soufre; mais l'acide étendu le dissout difficilement, même à l'aide de la chaleur. Réduit en poudre fine, il donne une couleur rouge de feu, d'une beauté remarquable, qui peut devenir d'un grand prix pour la peinture, tant à l'huile qu'à l'aquarelle, et qui donne de très-belles nuances de vert quand on la mêle avec des couleurs bleues.

Le sulfure cadmique est composé de 77,60 parties de métal et 22,40 de soufre; ou de 100 du premier et de 28,866 du second.

Phosphure de cadmium. Le phosphore se combine facilement avec le cadmium; le phosphure qui en résulte est gris, doué d'un faible éclat métallique, cassant et très-peu fusible. Chauffé, en vases ouverts, il brûle avec une flamme phosphorique très-vive, et se transforme en phosphate cadmique. Il se dissout dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz phosphure d'hydrogène.

Alliages de cadmium. Le cadmium s'unit aisément à d'autres métaux, et forme avec eux des alliages cassans. Quand on expose ces alliages à une très-haute

température, le cadmium se volatilise. Ils ont été peu étudiés.

Le cadmium forme avec le *platine* une combinaison très-peu fusible, d'un blanc argentin, et cassante. Cent parties de platine en retiennent, à la chaleur rouge, 117,3 de cadmium : ainsi, dans cet alliage, les deux métaux exigent la même quantité d'oxigène pour passer à l'état d'oxides.

Le cadmium donne avec le *cuivre* un alliage blanc, tirant un peu sur le jaune, et cassant. Quelques centièmes de cadmium suffisent pour rendre le cuivre cassant. Cent parties de cuivre en retiennent, à la chaleur rouge, 82,2 de cadmium; proportion voisine de celle dans laquelle les deux métaux absorbent la même quantité d'oxigène pour se transformer, le cuivre en oxide cuivreux, le cadmium en oxide cadmique. Si l'on chauffe l'alliage jusqu'au point de fusion du cuivre, le cadmium distille en totalité.

Le cadmium s'unit aisément au *mercure*, et forme avec lui un amalgame d'une belle couleur blanche argentine, qui cristallise en octaëdres. Les cristaux tombent au fond du mercure, et ont, par conséquent, une pesanteur spécifique plus grande que celle de ce dernier; ils se liquéfient déjà à + 75 degrés. L'amalgame saturé de cadmium est formé de 21,74 parties de cadmium et de 78,26 de mercure : les deux métaux s'y trouvent donc combinés en proportion telle, qu'il leur faudrait une égale quantité d'oxigène pour se transformer, l'un en oxide mercureux, l'autre en oxide cadmique.

Le cadmium n'étant découvert que depuis fort peu de temps, on n'a pas encore pu en tirer grand parti. Si l'on parvient à s'en procurer des quantités un peu considérables, sa malléabilité pourra le rendre utile dans les usages ordinaires de la vie. Il est présumable que la première application qu'on fera de ce métal, consistera à l'employer, à l'état de sulfure, comme couleur à l'usage des peintres. On a commencé à se servir en médecine du sulfate cadmique, comme re-

mède contre les maux d'yeux; mais il n'est pas bien décidé si l'on doit le préférer aux sels zinciques, par lesquels on le remplace souvent dans les circonstances où l'on prescrit des dissolutions de cadmium.

15. *Du zinc.*

Le zinc était déjà connu des Anciens, surtout la mine de zinc qu'on appelle calamine, et dont on s'est servi de très-bonne heure pour préparer du laiton, en l'unissant au cuivre. Les Grecs donnaient à ce minerai le nom de *cadmia*, en mémoire de Cadmus, qui leur avait enseigné le premier à s'en servir. La dénomination de zinc a été introduite par Paracelse, au commencement du seizième siècle. Le zinc paraît avoir été reconnu comme métal particulier, à l'époque où il fut apporté de la Chine; car ce n'est que vers le milieu du siècle précédent qu'on a découvert les moyens de le tirer des minerais qui existent en Europe. Déjà, en 1742, Svab fit, en Suède, des essais pour l'extraire de la blende grillée, par la distillation avec du charbon en poudre; mais le produit ne couvrit pas les frais de l'entreprise.

Le zinc n'a pas encore été trouvé à l'état natif; la nature nous l'offre, soit combiné avec le soufre dans le minerai connu sous le nom de blende, soit uni à la silice ou à l'acide carbonique, constituant la calamine, soit enfin à l'état de sulfate zincique.

Pour obtenir du zinc à l'état métallique, on est obligé d'employer un autre appareil de réduction que ceux dont j'ai parlé jusqu'à présent, parce qu'il se volatilise à une forte chaleur rouge. Autrefois on grillait la calamine, on la mêlait avec du charbon en poudre, on introduisait le mélange dans de grands creusets coniques, dont le fond était muni d'un tuyau en fer, qui passait à travers une ouverture pratiquée dans la grille du fourneau, et s'ouvrait au-dessus d'un récipient contenant de l'eau. L'ouverture supérieure du creuset était fermée avec de l'argile, et l'on élevait la température jusqu'au

point nécessaire pour opérer la réduction du zinc, dont les vapeurs, forcées de descendre par le tuyau de fer, allaient se refroidir et se condenser dans le récipient. On avait soin de ne pas chauffer assez pour fondre le minerai, précaution sans laquelle ce dernier aurait coulé par le tuyau. Aujourd'hui, après avoir grillé la calamine, on la mêle avec du charbon en poudre, et on chauffe le mélange dans des cylindres de fer, qui sont placés horizontalement; lorsque le zinc commence à se réduire, on adapte à l'ouverture des cylindres un petit récipient rond de même métal, absolument comme pour extraire le soufre de la pyrite, par la distillation. Le métal, ainsi obtenu, est fondu et coulé dans des moules.

Dans cet état, le zinc n'est pas pur; il contient souvent du fer, du plomb, de l'arsenic, du cuivre et du carbone : pour le débarrasser de ces corps étrangers, il faut le distiller une seconde fois. Cette opération s'exécute dans un creuset dont le fond est muni d'un tube en pâte de creuset, qu'on a luté à l'ouverture du creuset, de manière à ce que la jointure résiste à l'action du feu : ce tube monte dans l'intérieur du creuset, un peu au-dessus de la moitié de sa hauteur, descend à travers la grille et va s'ouvrir sur un vase plein d'eau. On introduit le zinc dans le creuset, de manière qu'après être fondu, il s'élève jusqu'à la moitié du tube, et on lute hermétiquement l'ouverture supérieure du creuset. On chauffe ce dernier jusqu'à ce qu'il soit rouge; le métal entre alors en ébullition, et ses vapeurs sont chassées de haut en bas par le tube, qui, d'après la disposition de l'appareil, conserve toujours assez de chaleur pour que le métal ne puisse point s'y figer et l'obstruer, inconvénient qu'on ne pourrait pas éviter en faisant usage d'une cornue ordinaire. Il arrive quelquefois qu'on est obligé de distiller le zinc une troisième fois, pour l'obtenir parfaitement pur. Lorsqu'on opère la distillation dans une cornue, il faut enlever continuellement, à l'aide d'une baguette de fer, recourbée

le zinc qui se solidifie dans le col, et qui finirait par l'obstruer; mais le zinc ainsi obtenu contient du fer.

Le zinc a une couleur blanche éclatante. Par un refroidissement lent, il cristallise en groupes de prismes à quatre pans, ou de prismes plats à six pans. Il est très-peu flexible; en se brisant, il présente une cassure cristalline. A la température ordinaire de l'air, le zinc pur peut être réduit, par le marteau, en feuilles minces, sans qu'il se fendille sur les bords, et il éprouve ainsi une augmentation de densité qui va jusqu'à un vingtième. Le zinc qu'on trouve ordinairement dans le commerce, n'est pas si malléable, et se casse aisément à la température ordinaire de l'air; mais, à la température de l'eau bouillante et à quelques degrés au-dessus, jusqu'à + 150 degrés, il peut être forgé, laminé en feuilles minces, tiré en fils très-déliés, etc.; l'extensibilité qu'il acquiert par l'élévation de la température, permet de l'appliquer à des usages économiques très-importans. A + 205 degrés, il redevient cassant, et on peut le pulvériser dans un mortier échauffé jusqu'à ce point. A + 360 degrés il entre en fusion, et, au rouge blanc, il bout et distille, si l'on opère dans des vases clos; mais, à l'air, il prend feu, et brûle avec une flamme blanche, éblouissante, en répandant une épaisse fumée blanche. La pesanteur spécifique du zinc fondu est de 6,862; celle du zinc forgé s'élève, dit-on, jusqu'à 7,215. Le zinc a une mollesse particulière; car il reste adhérent aux limes et au tranchant du ciseau avec lesquels on le travaille, ce qui n'arrive point avec le plomb, quoique celui-ci soit beaucoup plus mou. Le cuivre possède aussi cette propriété, mais à un bien plus faible degré; le laiton, au contraire, qui est composé de cuivre et de zinc, n'en jouit pas. Si le zinc ordinaire est beaucoup plus cassant que le zinc distillé, cela paraît tenir à ce que les substances étrangères contenues dans le premier, se trouvent interposées entre les cristaux de zinc pur, et en diminuent la cohésion; car, quand on dé-

compose, sous l'eau, du chlorure argentique, préalablement fondu, par du zinc coulé et cristallin, il n'y a que le zinc pur qui se dissolve, et, à mesure que la dissolution s'opère, on voit se précipiter de petits cristaux noirs, qui sont des alliages de zinc avec d'autres métaux.

A une haute température, l'affinité du zinc pour l'oxigène est assez forte, et surpasse celle de la plupart des autres métaux; aussi en opère-t-il la réduction. A la température ordinaire de l'air, il ne décompose pas l'eau, quand l'air est exclu; mais si l'on humecte de la limaille de zinc avec de l'eau, et qu'on l'abandonne à elle-même, la masse prend, au bout de quelque temps, une couleur foncée, et augmente de volume; du gaz hydrogène se dégage avec une effervescence visible, et le métal finit par se convertir en un oxide gris clair. A la chaleur rouge, le zinc décompose la vapeur d'eau. Il se dissout dans la plupart des acides, avec dégagement de gaz hydrogène, et précipite presque tous les métaux malléables à l'état métallique de leurs dissolutions dans les acides; le fer et le nickel ne sont même pas exceptés: mais il faut que les dissolutions de ces deux métaux soient neutres et concentrées, et qu'on les tienne dans un endroit chaud et en vase clos. Parmi les métaux non malléables, l'antimoine, le tellure, l'arsenic et le bismuth sont réduits et précipités par le zinc. Plusieurs métaux, qu'il ne réduit pas, en sont précipités à l'état d'oxide; dans ce cas le zinc s'oxide aux dépens de l'air et de l'eau, et l'oxide zincique, comme base plus forte, prend la place de l'oxide contenu auparavant dans la dissolution.

Oxides de zinc. Le zinc a trois degrés connus d'oxidation.

1° *Sousoxide de zinc.* Il se forme à la surface du zinc qui est resté exposé pendant long-temps au contact de l'air; il se produit aussi quand on tient long-temps du zinc à une température élevée, mais qui n'excède pas celle qui est nécessaire pour le fondre, ou bien quand on le laisse long-temps dans l'eau. Ce sousoxide est

d'un gris noirâtre, tant qu'il est humide; mais, par la dessiccation, il devient d'un gris clair. Ordinairement il forme une croûte mince qui n'augmente pas, n'éprouve aucune altération à l'air, jouit d'une grande dureté et résiste mieux que le métal lui-même, à l'action mécanique et chimique des autres corps. Un morceau de zinc, suffisamment sousoxidé à sa surface, se dissout avec une lenteur extrême dans les acides, et seulement à la chaleur de l'ébullition. C'est ce sousoxide qui, lorsqu'on fait usage de la pile électrique, rend si difficile le nettoyage des plaques dont on s'est servi. D'après Dulong, on l'obtient aussi quand on calcine de l'oxalate zincique dans des vases distillatoires; il se dégage un mélange de gaz acide et de gaz oxide carboniques, et le sousoxide reste dans la cornue. On a prétendu que cet oxide n'existait pas, en s'appuyant sur ce que, dans la plupart des cas, l'action des acides le convertit en oxide zincique, qui se dissout aussitôt, et en zinc métallique, qui est dissous avec dégagement de gaz hydrogène. Mais cette propriété de se transformer, par l'action des acides, en oxide et en métal, est précisément ce qui caractérise les sousoxides.

2° *Oxide zincique.* On l'obtient, soit en brûlant le métal à l'air libre, soit en dissolvant le zinc dans des acides mêlés avec de l'eau : celle-ci se décompose, il se dégage du gaz hydrogène, et l'oxide peut être précipité de la dissolution par un alcali. Pour exécuter le premier de ces procédés, on dispose un grand creuset, de manière à ce qu'il soit légèrement incliné; on le chauffe jusqu'au rouge blanc; puis on y jette peu à peu de petits morceaux de zinc, qui s'enflamment et se convertissent en oxide zincique. Une partie de ce dernier s'échappe sous forme de vapeurs; mais il en reste beaucoup à l'état de flocons laineux, d'un blanc jaunâtre, que l'on détache de temps à autre de la surface du métal, pour donner un libre accès à l'oxigène. Quand il s'est rassemblé une certaine quantité d'oxide, on l'enlève avec une cuiller en fer, avant d'introduire de nouveau zinc dans

le creuset. Si on le porte sur-le-champ dans un endroit obscur, il répand une lueur bleuâtre pendant une demi-heure ou un peu plus. L'oxide zincique, ainsi obtenu, contient quelquefois de petits morceaux de zinc métallique, dont on est obligé de le séparer par la lévigation. Pour l'avoir à l'état de pureté parfaite, on le dissout dans l'ammoniaque caustique, on filtre la dissolution, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on calcine le résidu.

L'oxide zincique pur est blanc, et devient jaune quand on le chauffe; mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement, à moins qu'il ne contienne du fer; car alors il conserve sa teinte jaunâtre. Autrefois on l'appelait *lana philosophica*, à cause de son apparence laineuse; on lui donnait aussi le nom de *nihilum album*. Dans les pharmacies, on rencontre de l'oxide zincique impur, qui provient de la combustion du zinc dans les manufactures de laiton, et se dépose sur les parois des fourneaux, où il s'agglomère et se réunit en morceaux durs. Les morceaux blanchâtres portent le nom de *pompholix*; ceux dont la teinte est plus grise sont appelés *tutie*.

On ne peut point préparer l'oxide zincique, en précipitant, par un alcali, le sulfate zincique du commerce; car le précipité qu'on obtient ainsi est un carbonate, contenant ordinairement une telle quantité de fer, qu'il prend une couleur verte foncée quand on le calcine dans des vaisseaux clos.

L'oxide zincique se dissout dans les alcalis : quand on évapore la dissolution, on obtient une masse saline, blanche et brillante, qui attire l'humidité de l'air. Il est dissous aussi par l'ammoniaque caustique, ainsi que par le carbonate ammonique, et il se précipite de cette dernière dissolution, quand on l'évapore. Le zinc métallique ne se dissout que lentement, avec dégagement de gaz hydrogène, quand on le met digérer avec un alcali caustique, surtout avec l'ammoniaque. Une dissolution

saturée d'oxide zincique, dans l'ammoniaque caustique concentrée, est précipitée en partie quand on y verse de l'eau. L'oxide est également précipité par les dissolutions aqueuses des terres alcalines, qui partagent l'oxide zincique avec l'ammoniaque. Il a une telle affinité pour l'alumine, que si l'on mêle une dissolution d'oxide zincique dans l'ammoniaque, avec une dissolution d'alumine dans la potasse caustique, il se précipite une combinaison de la terre avec l'oxide zincique; cette combinaison est soluble dans un excès de l'un ou de l'autre alcali. On trouve dans le règne minéral une combinaison de ces deux oxides, cristallisée en octaëdres réguliers; elle a été appelée *gahnite*, du nom de *Gahn*, qui l'a découverte. Une haute température ne l'altère point. Elle est plus dure que la plupart des autres minéraux. L'alumine y contient six fois autant d'oxigène que l'oxide zincique. Si l'on précipite, par la potasse caustique, une dissolution de chlorure zincique, on obtient un précipité blanc et volumineux, qui est de l'*hydrate zincique*, et qui abandonne son eau quand on le soumet à la distillation.

Cent parties de zinc se combinent avec 24,8 d'oxigène, pour produire l'oxide zincique; et ce dernier est composé de 80,13 parties de métal et 19,87 d'oxigène.

Suroxide de zinc. Il a été découvert par Thénard, qui le prépare en prenant de l'hydrate zincique à l'état gélatineux, versant dessus une dissolution aqueuse de suroxide hydrique, qui contient sept à huit fois son volume d'oxigène, et agitant bien le mélange. La dissolution de suroxide doit être mise en excès. Du reste, il faut observer, dans ce cas, les mêmes précautions que celles dont j'ai parlé à l'occasion du suroxide de cuivre. Le suroxide de zinc est blanc; mais, pour peu qu'il contienne du fer, il a un ton jaunâtre. Il est insoluble dans l'eau, sans saveur, sans odeur, et se décompose spontanément quand on le conserve à l'état humide, ou qu'on le chauffe. Les acides le décomposent,

dissolvent l'oxide zincique, et reproduisent du suroxide hydrique. Sa composition quantitative n'a pas été déterminée d'une manière sûre.

Sulfure zincique. L'existence de ce composé a été mise en doute pendant long-temps, et plusieurs chimistes l'ont totalement niée. Ils fondaient leur opinion, d'une part, sur ce que la combinaison n'a lieu, par la voie sèche, qu'à une température si élevée, que le soufre distille sans avoir agi sur le zinc; et, d'une autre part, sur ce que le sulfure de zinc est tout-à-fait pourvu des caractères qui appartiennent ordinairement aux sulfures métalliques. Cependant il a été démontré, par des expériences postérieures, que les deux corps peuvent se combiner, mais avec un dégagement de chaleur tellement fort, que la masse fait explosion. Un mélange de copeaux de zinc et de cinabre, que j'ai exposé dans une cornue de verre, à une élévation de température forte et rapide, a détoné, comme le ferait un corps combustible mêlé avec du nitre; en même temps, le mercure a été réduit et a distillé. A une chaleur moins forte, la majeure partie du cinabre se sublime sans avoir subi d'altération. Quand on chauffe un mélange de limaille de zinc et de persulfure de potassium, le zinc détone d'une manière presque aussi violente que s'il y avait explosion.

Le sulfure de zinc est une poudre légère, volumineuse, d'un jaune de paille, qui se dissout avec une lenteur extrême dans l'acide hydrochlorique concentré, en dégageant du gaz sulfide hydrique.

Cette combinaison se trouve aussi dans la nature, à l'état cristallisé; elle porte le nom de *blende*, et sa couleur est d'un jaune soufré, brune, ou noire, suivant les matières étrangères qu'elle contient. Lorsqu'on l'expose dans des vaisseaux fermés, à une très-haute température, elle entre en fusion.

On peut aussi préparer du sulfure de zinc en distillant un mélange d'oxide zincique et de soufre.

La difficulté qu'on éprouve à combiner le zinc avec

le soufre, a conduit à une méthode autrefois usitée, et qui n'est peut-être pas sans avantage pour purifier le zinc en grand, sans avoir recours à la distillation. On faisait fondre le métal dans un creuset, et, avec une spatule en bois, on y introduisait un mélange de soufre et de graisse : par ce moyen on comptait sulfurer le plomb, l'arsenic et le cuivre, sans attaquer le zinc.

Par la voie humide, on obtient du sulfure de zinc, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers une dissolution saturée de zinc : une partie du métal se précipite; mais, quand la liqueur est devenue acide jusqu'à un certain point, l'action s'arrête. La totalité du zinc n'est précipitée que quand on mêle la dissolution avec un sulfhydrate. On obtient alors un précipité blanc, insoluble dans un excès du précipitant, ainsi que dans la potasse caustique, et que l'acide hydrochlorique concentré dissout difficilement. Quand on le chauffe dans des vases privés d'air, il s'agglomère, abandonne un peu d'eau, et devient d'un jaune pâle.

Le sulfure zincique est une sulfobase énergique. D'après Berthier, il s'unit, par la fusion, au carbonate potassique. Si l'on mêle six parties de blende en poudre, cinq un tiers de carbonate calcique et une de charbon pulvérisé, et qu'on chauffe le mélange dans un appareil convenable, on obtient le zinc réduit.

Le sulfure zincique est composé de 66,72 parties de zinc et 33,28 de soufre; ou 100 parties de métal y sont combinées avec 49,9 de soufre.

Phosphure de zinc. On le prépare par le procédé ordinaire. Il ressemble au plomb pour la couleur et l'éclat, est un peu ductile, et répand l'odeur du phosphore quand on le lime. Lorsqu'on expose, dans une cornue, à une violente chaleur, un mélange de six parties d'oxide zincique, six d'acide phosphorique et une de charbon en poudre, on obtient une masse sublimée, d'un blanc argentin, et dont la cassure vitreuse est douée de l'éclat métallique. Ce sublimé a été considéré comme un oxiphosphure de zinc; mais, comme on l'obtient aussi quand

on distille, dans une cornue de verre lutée, un mélange de deux parties de zinc et d'une de phosphore, il est vraisemblable que c'est du zinc métallique parfaitement saturé de phosphore. Par ce dernier procédé, il se forme en même temps un sublimé rouge, dont la nature n'a point été examinée.

On ignore jusqu'à quel degré le zinc s'unit au carbone; mais le zinc qu'on trouve dans le commerce, en contient presque toujours. Quand on chauffe du cyanure de zinc dans des vases distillatoires, on obtient un carbure plus chargé de carbone. C'est une poudre noire qui prend feu quand on la jette sur des charbons ardens, brûle avec flamme et laisse de l'oxide zincique.

On prétend que le zinc peut se dissoudre dans le gaz hydrogène : mais il est probable que ce qu'on a pris pour du zinc était de l'arsenic; car, même le zinc distillé peut contenir une petite quantité de ce dernier métal.

Alliages de zinc. Le zinc s'unit aisément, par la fusion, au *potassium* et au *sodium;* la combinaison ressemble, quant à l'aspect et aux propriétés chimiques, aux alliages de ces métaux avec l'antimoine et avec le bismuth.

Il est aussi difficile de combiner le zinc avec le *sélénium* qu'avec le soufre. Si l'on chauffe un mélange de sélénium et de zinc dans des appareils distillatoires, le sélénium s'étend à la surface du zinc, qui en devient, en quelque sorte, amalgamé; mais si l'on prolonge l'action de la chaleur, le sélénium distille, et laisse le zinc couvert d'une couche jaune citrine : cette couche est du séléniure de zinc. Lorsqu'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du zinc chauffé au rouge, la combinaison s'opère avec explosion, et la paroi interne du vase se couvre d'une poudre citrine. Si l'on traite à froid du séléniure de zinc pulvérulent, par de l'acide nitrique étendu, le zinc se dissout, et le sélénium reste sous forme d'une poudre rouge, qui se dissout également quand on chauffe l'acide.

Les mêmes causes qui entravent la combinaison du zinc avec le soufre, rendent difficile l'union du zinc et de l'*arsenic*. L'alliage est gris et cassant.

Il existe une combinaison semblable avec l'*antimoine*.

J'ai déjà parlé des alliages du zinc avec les métaux nobles, en faisant l'histoire de ces derniers.

Le zinc se combine aisément avec le *mercure*. Une partie de zinc et deux parties de mercure forment un amalgame qui cristallise quand on le fait refroidir avec lenteur. L'amalgame d'une partie de zinc, d'une d'étain et de deux à trois parties de mercure, est employé pour enduire le frottoir des machines électriques.

L'alliage de zinc et de *cuivre* constitue le *laiton*. On ne le prépare pas toujours en faisant fondre immédiatement un mélange des deux métaux, mais plus ordinairement en chauffant du cuivre sous un mélange de charbon et de calamine, opération pendant laquelle le zinc se réduit, passe à l'état de gaz et est absorbé par le cuivre. Cependant aujourd'hui on fabrique la plus grande partie du laiton en fondant ensemble du zinc et du cuivre; mais il faut opérer avec beaucoup de circonspection, parce que les métaux s'échauffent au moment de leur union, et sont lancés de tous côtés avec explosion quand ils atteignent l'un et l'autre la température du cuivre fondant. Les fabricans d'instrumens prétendent que le laiton préparé par ce dernier procédé, est moins dense, et moins propre à la confection d'instrumens qui exigent de la précision. Deux à trois parties de cuivre et une de zinc donnent le laiton ordinaire, qui est d'une couleur jaune claire. A la température ordinaire, cet alliage se rapproche du cuivre sous le rapport de la ductilité; mais, à la chaleur rouge, il est cassant : il fond à une température moins élevée que le cuivre. Sa pesanteur spécifique est d'environ un dixième plus considérable que le calcul ne l'indique. Si on lave sa surface avec de l'ammoniaque caustique, elle devient quelquefois blanche, parce que le cuivre est oxidé et dissous

par l'alcali avant le zinc, qui reste; si on le lave avec de l'acide hydrochlorique, c'est le zinc qui est dissous le premier, et le laiton devient rouge. Parties égales de zinc et de cuivre, ou une partie du premier et quatre du second, donnent un alliage d'un jaune plus foncé, qui ressemble à l'or, et qu'on appelle pour cela *similor*. Cet alliage est malléable, même à la chaleur rouge, et il le devient encore davantage en y faisant entrer un peu d'acier fondu. On connaît sous les noms de tomback, pinschbeck, etc., plusieurs autres alliages de zinc et de cuivre. A cette occasion, je vais faire connaître une méthode employée en Angleterre, pour transformer la surface du cuivre en laiton, de manière à produire une fausse dorure. On fait bouillir une partie de zinc et douze parties de mercure avec de l'acide hydrochlorique, du tartre brut et de l'eau; on introduit dans cette liqueur le cuivre, dont la surface a été préalablement bien décapée, au moyen de l'acide nitrique. Dans ce cas, il n'est pas facile d'expliquer en vertu de quelle affinité le cuivre précipite le zinc, contrairement à l'ordre ordinaire; cependant elle paraît être la suite d'une action électrique, que la présence du mercure met en jeu.

Suivant Cooper, un mélange de seize parties de cuivre, d'une de zinc et de sept de platine, donne un laiton qui ressemble tellement à l'or de seize carats (ou qui contient $\frac{2}{3}$ d'or pur), qu'on peut l'employer avec avantage pour ornemens. Il est très-malléable, et quand il ne contient point de fer, on peut le réduire en feuilles minces, et l'étirer en fils déliés; mais $\frac{1}{2000}$ de fer suffit pour lui enlever une grande partie de sa malléabilité. Il ne change point à l'air, et l'eau-forte ordinaire ne l'attaque pas, à moins qu'on ne la chauffe jusqu'à l'ébullition. Pour le préparer, on fait d'abord fondre le mélange de cuivre et de platine sous une couche de charbon pulvérisé, et avec du borax comme flux; puis on retire le mélange du feu, et on y ajoute le zinc, en remuant la masse.

Le zinc augmente la dureté du *plomb*, et le rend plus apte à recevoir le poli. Ces deux métaux s'allient en toutes proportions, et ils conservent leur malléabilité, même quand la quantité de zinc est le double de celle du plomb.

Le zinc forme, avec l'*étain*, un alliage peu ductile, mais dur et sonore. On prétend qu'il entre du zinc dans le pewter des Anglais.

Le zinc et le *bismuth* n'ont pas pu être alliés.

Le zinc sert à la fabrication du laiton; à l'état de feuilles laminées il est employé aux mêmes usages que le plomb et le cuivre. Quelques tentatives qu'on a faites, dans ces derniers temps, pour l'employer à la confection des ustensiles de cuisine, n'ont pas réussies, parce qu'il est attaqué de suite par les acides libres. J'ai déjà parlé, en traitant de l'électricité, du parti qu'on a tiré de ce métal pour produire des phénomènes électriques.

L'oxide et les sels zinciques sont employés en médecine, soit à l'extérieur, soit à l'intérieur. Les préparations de zinc, administrées intérieurement, agissent avec beaucoup d'efficacité comme fortifians, astringens et antispasmodiques. Le sulfate zincique est un vomitif, dont l'action est rapide et sûre : on en fait prendre, suivant les circonstances, depuis quinze jusqu'à soixante grains. A l'extérieur on emploie, soit l'oxide zincique, soit les dissolutions de sulfate, soit des emplâtres d'oxide zincique et de plomb, comme moyens dessiccatifs, fortifians et astringens.

16. *Du nickel.*

Ce métal est très-peu répandu dans la nature. Combiné avec l'arsenic et mêlé avec un peu de fer, de cuivre et de cobalt, il forme un minéral particulier, le *nickel arsenical.* Quelquefois on le rencontre à l'état, soit d'oxide, soit d'arséniate niccolique. En Suède, on l'a trouvé à Loos, dans l'Helsingland, combiné avec le

soufre et l'arsenic, et dans la mine de cuivre de Kuso, près de Fahlun, où, d'après Gahn, il entre dans la composition d'une pyrite sulfureuse compacte. En outre, ce métal ne manque presque jamais dans les pierres météoriques.

Sa combinaison la plus ordinaire avec l'arsenic a la couleur du cuivre métallique; et comme les mineurs allemands, qui les premiers la trouvèrent, essayèrent vainement d'en extraire du cuivre, ils lui donnèrent le nom de faux cuivre (kupfer-nickel). Le célèbre minéralogiste suédois Cronstedt découvrit, en 1751, que ce minéral contenait un métal particulier, qu'il appela *nickel;* découverte que Bergman confirma plus tard par des expériences nombreuses et faites avec beaucoup de soin.

On n'extrait point en grand le nickel de ses minerais. Pour l'obtenir, il faut opérer en petit, et le séparer des métaux étrangers qui l'accompagnent; ce qui n'est pas sans difficultés. On a pour cela un grand nombre de procédés, dont la plupart ne donnent que des résultats fort imparfaits. La purification du nickel se partage en deux opérations principales : l'une, qui consiste à le débarrasser de l'arsenic; l'autre, qui comprend la séparation des métaux dont les oxides jouent le rôle de bases, et parmi lesquels le cobalt, qui accompagne constamment le nickel, est le plus difficile à séparer.

Pour extraire le nickel on prend, tantôt du nickel arsenical, qui provient principalement de Schneeberg en Saxe; tantôt un produit d'usine qu'on obtient dans cet endroit, et que l'on rencontre, dans le commerce, sous le nom de *speiss*. Ces deux substances contiennent principalement de l'arsenic et du nickel. On réduit le minerai de nickel en poudre, et on le grille, d'abord seul, puis avec du charbon en poudre; on répète ce traitement en mêlant la mine à chaque grillage avec une nouvelle quantité de charbon en poudre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs arsenicales par l'effet de la chaleur. Plus le grillage est complet, et

moins il reste d'arsenic. Pour enlever ce dernier métal, il existe plusieurs méthodes; je vais les indiquer toutes, parce que l'une convient dans un cas, l'autre dans un autre cas.

1° On dissout le mélange grillé dans de l'acide hydrochlorique concentré, on filtre la liqueur, on l'évapore à siccité, et l'on chauffe la masse presque jusqu'au rouge. L'arsenic que le minerai grillé retenait encore, est converti, par ce moyen, en acide arsenique et se dissout; mais en chassant l'excès d'acide hydrochlorique, les arséniates métalliques deviennent insolubles dans l'eau qui dissout, par conséquent, du chlorure de nickel exempt d'arsenic. Si le minerai contenait beaucoup de fer, la portion non dissoute est de l'arséniate ferrique, et la dissolution renferme du fer. Si, au contraire, la mine renfermait assez peu de fer, pour qu'il n'y en ait point dans la dissolution de chlorure de nickel, le résidu insoluble retient du nickel, et en quantité d'autant plus grande, que le grillage a laissé plus d'arsenic.

2° On mêle le minerai grillé, dans un creuset, avec de l'acide sulfurique concentré, et on expose le mélange à une douce chaleur, qui ne doit pas s'élever jusqu'au rouge, de sorte que l'excès d'acide sulfurique puisse se volatiliser; on dissout le sulfate dans l'eau, on ajoute du sulfate potassique à la dissolution, et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. On obtient ainsi un sulfate double potassique et niccolique, qui, d'après les essais de Proust et de Richter, ne renferme point d'arsenic.

Pour éviter le grillage, qui exige beaucoup de temps, Thomson a proposé de dissoudre le minerai de nickel dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; une partie de l'arsenic cristallise pendant le refroidissement de la liqueur, à l'état d'acide arsénieux. On ajoute du sulfate potassique à la liqueur, et on la fait cristalliser, pour obtenir le sel double déjà cité; mais il ne faut pas considérer ce sel comme exempt des oxides métalliques contenus dans le minerai de nickel, qui

produisent avec le sulfate potassique des sels doubles, ayant la même forme et la même composition que le sel niccolique, dans les cristaux duquel ils entrent à l'état de simple mélange.

3° On dissout le minerai grillé dans l'acide hydrochlorique, on ajoute du nitrate ferrique à la dissolution ; puis on la sature par l'ammoniaque caustique, qu'on y verse par petites portions. On obtient d'abord un précipité blanc, puis un autre brun rougeâtre. Le premier est de l'arséniate ferrique, le deuxième de l'oxide ferrique, ou du moins du sousarséniate ferrique. Si, au lieu d'un précipité rouge, c'en est un vert qui succède au blanc, il se précipite de l'arséniate niccolique, et alors il faut verser plus de nitrate ferrique dans la liqueur. Lorsque la plus grande partie de l'oxide ferrique s'est précipitée, on fait bouillir la liqueur pour séparer les dernières portions de fer à l'état de sousnitrate ferrique. Cette méthode a été indiquée, dans ses parties essentielles, par Berthier.

4° Le minerai ayant été grillé et fortement calciné, on le dissout dans l'acide nitrique, et on neutralise la dissolution par un alcali, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. On y verse alors, goutte à goutte, une dissolution d'acétate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; celui-ci consiste en un mélange de sousarséniate plombique et d'arséniate ferrique, et la liqueur est rendue acide par de l'acide acétique, qui ne peut pas retenir en dissolution ces deux sels. On fait ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, pour précipiter l'excès d'oxide plombique. A cet égard, il faut remarquer qu'on ne peut point employer le nitrate plombique à la place de l'acétate; car la liqueur renfermerait de l'acide nitrique libre, qui retiendrait une partie de l'acide arsenique en dissolution.

5° On pulvérise grossièrement le minerai non grillé, et on l'introduit dans un petit appareil distillatoire, à travers lequel on fait passer lentement un courant de

chlore gazeux. En chauffant très-doucement la poudre, il se forme des chlorures d'arsenic et de soufre, si toutefois le minerai renferme du soufre et de l'arsenic. Ces deux chlorures distillent, tandis qu'il reste dans la cornue des chlorures de nickel, de fer, de cobalt, etc., exempts d'arsenic, et solubles dans l'eau. Cette méthode est préférable à toute autre dans les expériences analytiques qui exigent beaucoup de précision.

6° Mais une autre méthode plus sûre encore, moins dispendieuse et d'une exécution plus facile, a été trouvée par Wœhler. Le minerai non grillé est réduit en poudre fine, et mêlé avec trois parties de potasse et autant de soufre; on chauffe ce mélange dans un creuset de Hesse couvert, d'abord doucement, pour que la masse ne passe pas par-dessus les bords du creuset; puis jusqu'au rouge, afin de la faire entrer en fusion. Quand elle est refroidie, on la concasse, et on la jette dans l'eau qui dissout le sulfure de potassium avec la totalité de l'arsenic, et laisse une poudre cristalline, douée de l'éclat métallique, qui est du sulfure de nickel entièrement exempt d'arsenic. La liqueur ayant été décantée, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau, et de préférence avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que celle-ci n'exerce plus de réaction hépatique. Pour exécuter ce lavage, il n'est pas nécessaire de mettre la poudre sur un filtre, parce qu'étant pesante, elle se dépose très-promptement; de sorte qu'on peut la laver facilement dans le vase même. Il est à remarquer que la masse ne doit pas être chauffée avec trop de force; car le sulfure de nickel s'agglomérerait en grumeaux lamelleux, qui pourraient retenir en mélange un peu de foie de soufre arsenifère, et seraient par conséquent plus difficiles à laver. Le sulfure de nickel est dissous dans de l'acide nitrique, ou, ce qui est moins coûteux, dans de l'acide sulfurique, auquel on ajoute peu à peu de petites quantités d'eau-forte. Voici quelle est la théorie de cette opération. Le potassium, le nickel et l'arsenic sont sulfurés; la combinaison de soufre et d'arsenic qui en

résulte, joue, envers les deux autres sulfures, le rôle d'un acide envers les bases; et le sulfure potassique étant la plus forte de ces deux bases, il retient tout le sulfure d'arsenic, et forme avec lui un soussulfarséniate potassique très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfure de nickel, précipité totalement de la masse fondue, reste.

Après s'être procuré, par l'une ou l'autre de ces méthodes, une dissolution de nickel, exempte d'arsenic, on commence par la débarrasser de l'oxide ferrique, en y versant du nitrate potassique pur, et faisant bouillir la liqueur. Si la quantité de fer est considérable, on ajoute un peu de carbonate potassique à la dissolution devenue acide par l'ébullition, et on la fait bouillir une seconde fois. Le sous-nitrate ferrique se sépare; après quoi on précipite le cuivre, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, qui finit par ne plus retenir que de l'oxide niccolique et de l'oxide cobaltique. On a, pour séparer ces deux oxides, trois méthodes, dont la première est due à Philips, la deuxième à Laugier, et la troisième à Berthier.

1° La première méthode convient surtout quand on a de grandes quantités de nickel à séparer de petites quantités de cobalt: elle consiste à mêler la dissolution avec de l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que les oxides métalliques, qui se précipitent d'abord, soient redissous. On ajoute à la dissolution bleue de l'eau, que l'on a fait bouillir assez long-temps pour en chasser tout l'air atmosphérique; puis on la verse dans un vase, pouvant être bouché, après quoi l'on y ajoute de la potasse caustique, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une quantité considérable d'un précipité vert-pomme, et que la dissolution ait perdu sa couleur bleue. On bouche le vase, et on abandonne la liqueur au repos. La liqueur limpide est alors d'un rouge plus ou moins foncé, suivant qu'elle contient plus ou moins de cobalt. On décante la partie limpide, on jette la masse sur un filtre, et on la lave à l'eau bouillante. Dans cette opération l'oxide nicco-

lique est précipité de sa dissolution dans l'ammoniaque, tandis que l'oxide cobaltique reste dissous. Celui-ci a dès lors une grande tendance à se convertir en suroxide, qui se précipiterait sous forme d'une poudre noire : c'est pour cette raison qu'on doit se servir d'eau purgée d'air ; il faut aussi que la dissolution soit étendue, parce que, dans cet état, l'oxide cobaltique passe moins facilement à un plus haut degré d'oxidation. Pour s'assurer que l'oxide niccolique précipité est exempt de cobalt, on le traite par un acide étendu qui doit le dissoudre totalement, sans laisser de poudre noire ; celle-ci serait du suroxide de cobalt, dont on peut débarrasser la dissolution niccolique dans l'acide, en la filtrant rapidement ; mais il ne faut pas que l'acide prédomine trop, car, dans ce cas, l'oxide cobaltique disparaîtrait au bout de quelque temps.

2° La méthode de Laugier convient surtout quand on a un mélange de peu de nickel avec beaucoup de cobalt : je la décrirai à l'occasion du cobalt.

3° La méthode de Berthier consiste à précipiter à la fois les oxides niccolique et cobaltique par la potasse caustique, à laver le précipité et à le délayer encore humide dans de l'eau, à travers laquelle on fait alors passer un courant de gaz chlore. L'oxide cobaltique se convertit en suroxide, il se forme du chlorure de nickel, qui se dissout, et en même temps du chlorate niccolique, si la quantité d'oxide cobaltique est insuffisante pour absorber tout l'oxigène de l'oxide niccolique. Si l'oxide niccolique prédominait dans le mélange, le suroxide de cobalt est exempt de nickel, tandis que si l'oxide cobaltique était prépondérant, le suroxide de cobalt renferme un peu de suroxide de nickel.

L'oxide niccolique, exempt de cobalt, est précipité de la dissolution par un alcali pur, ou par un carbonate alcalin. Si l'on veut s'en servir pour avoir du nickel métallique, on le fait digérer dans une dissolution d'acide oxalique, on dessèche l'oxalate niccolique insoluble, qui s'est formé, et on le calcine doucement dans

un creuset fermé; l'acide oxalique réduit l'oxide niccolique, en donnant naissance à de l'acide carbonique, et le métal reste sous forme d'une masse spongieuse. Pour avoir du nickel fondu, on le couvre d'une poudre de verre exempt de métal, et on l'expose, dans un creuset luté, à la chaleur la plus forte qu'on puisse produire dans un fourneau à vent; le verre sert de fondant pour faciliter la réunion de la poudre métallique. Mais le nickel peut être réduit à une haute température, sans que la présence d'un corps combustible soit nécessaire. Richter a découvert, en 1804, qu'à l'instar des métaux nobles, il abandonne son oxigène à une haute température, et se convertit en un culot métallique. La meilleure manière de procéder à cette réduction consiste à introduire l'oxide niccolique purifié dans un creuset de Hesse couvert, qu'on expose à la plus forte chaleur du four à porcelaine. Le métal ainsi obtenu est pur, même quand l'oxide niccolique aurait contenu d'autres oxides métalliques, car ces derniers se scorifient avec la masse du creuset. On doit toutefois excepter le cas où l'oxide contiendrait de l'acide arsenique, car alors le métal serait allié à de l'arsenic.

L'oxide niccolique peut être réduit par le gaz hydrogène. Si l'on opère cette réduction à une température qui s'élève à peine au rouge naissant, le métal réduit possède, après s'être refroidi dans le gaz, la propriété de s'enflammer, et de se convertir en oxide niccolique, dès qu'on l'expose à l'air. Quand l'oxide niccolique contient en mélange une faible quantité d'une terre précipitée en même temps que lui, le nickel s'enflamme à l'air, même quand sa réduction par le gaz hydrogène a été opérée au rouge cerise. (Voyez à ce sujet la réduction du fer par le gaz hydrogène.)

Quand le nickel fondu ne contient point de cobalt, il est d'un blanc argentin, inaltérable à l'air et parfaitement ductile, soit à froid, soit à la chaleur rouge, de sorte qu'on peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{500}$ de pouce d'épaisseur, et l'étirer en fils du diamètre de $\frac{1}{50}$ de pouce.

Il est presque aussi réfractaire que le manganèse. Sa pesanteur spécifique est, d'après Richter, de 8,279, et après qu'il a été forgé, de 8,666. Tupputi a trouvé que la pesanteur spécifique du métal réduit par la poudre de charbon, était de 8,38, et après avoir été forgé, de 8,82. Ce métal est magnétique presque au même degré que le fer, et il conserve le magnétisme qui lui a été communiqué, de sorte qu'on peut s'en servir pour faire des boussoles.

A une très-haute température, le nickel s'enflamme dans le gaz oxigène, par exemple, quand on le pose sûr un charbon, qu'on allume celui-ci, et qu'on y fait arriver du gaz oxigène. J'ai vu aussi qu'un fil de nickel, à l'extrémité duquel on avait fixé un charbon ardent, s'enflammait dans un courant de gaz oxigène, et brûlait pendant quelques instans. Il lançait des étincelles comme le fer, mais moins brillantes. Gehlen a brûlé, dans du gaz oxigène, du fil de nickel et du fil de fer réunis.

Le nickel se dissout, avec dégagement de gaz hydrogéné, dans l'acide hydrochlorique et dans l'acide sulfurique étendu, mais la dissolution s'opère lentement. L'acide nitrique le dissout aussi, après l'avoir fait passer à l'état d'oxide niccolique ; l'eau régale ne le porte pas à un plus haut degré d'oxidation. Ses dissolutions sont vertes.

Oxides de nickel. On ne sait pas encore combien le nickel a de degrés d'oxidation, mais il est démontré qu'il possède un oxide et deux suroxides, que l'on peut appeler oxide niccolique, suroxide niccoleux, et suroxide niccolique.

1° *Oxide niccolique.* On l'obtient, soit en dissolvant le nickel dans l'acide hydrochlorique concentré, ou dans l'acide nitrique, et précipitant l'oxide par un alcali, soit en oxidant le nickel par la calcination avec du nitre, soit en décomposant le nitrate niccolique par le feu. Il a une couleur foncée, d'un gris-cendré ; il n'est point magnétique, se dissout facilement dans les acides, mais

n'est soluble, ni dans la potasse, ni dans la soude caustique. L'oxide niccolique forme un *hydrate*, qu'on obtient en précipitant sa dissolution par de la potasse caustique mise en excès ; l'hydrate doit être lavé à l'eau bouillante, pour le débarrasser de l'alcali adhérent. Dans cet hydrate, l'eau et l'oxide contiennent les mêmes quantités d'oxigène. D'après les essais de Tupputi, on l'obtient à l'état d'une poudre cristalline, d'un vert clair, quand on dissout le carbonate niccolique dans l'ammoniaque caustique, et qu'on décompose la liqueur par l'évaporation. L'oxide niccolique a beaucoup de tendance à se combiner avec les bases salifiables. L'ammoniaque le dissout en prenant une belle couleur bleu de ciel; la potasse, l'eau de baryte et de strontiane précipitent l'oxide niccolique de cette dissolution. Si l'on verse un excès d'ammoniaque dans la dissolution de l'oxide niccolique dans un acide qui contienne en même temps un autre oxide métallique, ou une terre, l'ammoniaque laisse toujours, sans la dissoudre, une portion d'oxide niccolique, qui s'est combinée avec l'autre oxide, ou avec la terre, de sorte que l'emploi de l'ammoniaque offre un moyen fort incertain pour séparer l'oxide niccolique d'autres corps insolubles dans l'ammoniaque. Toutes les bases plus faibles que l'oxide niccolique, par exemple, l'alumine et l'oxide ferrique, se comportent envers lui comme des acides, et en retiennent une petite quantité, tandis qu'il joue lui-même le rôle d'un acide, par rapport aux bases plus fortes qui, par conséquent, en retiennent bien plus lorsqu'on essaie de le dissoudre au moyen de l'ammoniaque. La combinaison de l'oxide niccolique avec la potasse est décomposée par le lavage; l'eau s'empare de l'alcali, tandis que l'hydrate reste. On chasse l'ammoniaque par l'évaporation. Les terres alcalines sont séparées par la précipitation, au moyen du sulfate ou du carbonate ammonique. Mais la magnésie ne peut pas être séparée par ce moyen. On ne parvient à l'enlever, qu'en précipitant l'oxide par le sulfhydrate ammonique, et décomposant ensuite l'excès de ce dernier par quel-

ques gouttes de vinaigre. Le nickel se précipite alors à l'état de sulfure, tandis que la magnésie reste dans la dissolution. La plupart des oxides métalliques, qui ont été décrits jusqu'à présent, sont séparés du nickel par un courant de gaz sulfide hydrique, qu'on fait arriver dans leur dissolution. On sépare les autres en précipitant la dissolution par un carbonate alcalin, et traitant le précipité par l'ammoniaque caustique. L'oxide zincique fait seul exception, parce qu'il est dissous et précipité par les mêmes réactifs que l'oxide niccolique. On parvient à dissoudre la majeure partie de l'oxide zincique, en traitant le mélange des deux oxides par la potasse caustique; mais, pour opérer la séparation complète, il faut chauffer les deux chlorures dans un appareil distillatoire, dans lequel on fait passer un courant de gaz acide hydrochlorique; le chlorure zincique distille alors à une température qui ne suffit pas pour volatiliser le chlorure niccolique.

L'oxide niccolique se dissout, par la fusion, dans le verre et dans les flux, et leur donne une couleur d'hyacinthe, qui est foncée à chaud, mais qui perd de son intensité par le refroidissement.

Suivant les expériences de Rothhoff, 100 parties de nickel se combinent avec 26,909 d'oxigène pour produire l'oxide niccolique, qui résulte de 78,71 parties de métal, et 21,29 d'oxigène.

2° *Suroxide niccoleux.* On l'obtient en décomposant le nitrate niccolique à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge, ou en faisant digérer l'hydrate niccolique dans la dissolution d'un chlorite. Le suroxide niccoleux est noir; il se décompose et dégage du gaz oxigène, quand on le chauffe jusqu'au rouge, ou qu'on le met en digestion dans de l'acide sulfurique ou nitrique. L'acide hydrochlorique le dissout avec dégagement de gaz chlore; et un mélange d'ammoniaque et de carbonate ammonique, avec dégagement de gaz nitrogène; dans les deux cas, le suroxide est ramené à l'état d'oxide niccolique. Il contient une fois et demie autant d'oxigène que l'oxide niccolique.

3° *Suroxide niccolique.* Il a été découvert par Thénard. On l'obtient en traitant l'hydrate niccolique par le suroxide hydrique, avec les précautions qui ont été indiquées à l'occasion des suroxides de cuivre et de zinc. Il est d'un vert-clair sale, et ressemble, par ses propriétés, aux suroxides de ces deux métaux. Néanmoins Thénard considère son existence comme n'étant point encore suffisamment prouvée. En effet, il contient de l'eau, et on peut demander avec raison si les deux suroxides de nickel ne sont pas au même degré d'oxidation, et s'ils ne diffèrent qu'en ce que l'un contient de l'eau. Cependant le suroxide qu'on obtient en traitant l'hydrate niccolique par le chlorite potassique, diffère tout-à-fait, par son aspect, de celui que l'on obtient par le suroxide hydrique, quoiqu'ils soient préparés tous les deux par la voie humide.

Sulfure niccolique. Le nickel se combine aisément avec le soufre; la combinaison s'opère avec dégagement de lumière. Le sulfure qui en résulte est d'une couleur jaune grisâtre, et jouit de l'éclat métallique; il est attiré par l'aimant, et dissous par l'acide nitrique et l'eau régale. A la chaleur rouge, il est décomposé, en produisant une efflorescence d'une belle couleur verte.

On obtient aussi du sulfure niccolique en faisant fondre l'oxide niccolique avec du soufre, ou en réduisant le sulfate niccolique par la poudre de charbon; mais, d'après Berthier, il perd par ce dernier moyen une petite quantité de son soufre.

Le sulfure niccolique se trouve, dans le règne minéral, cristallisé en aiguilles déliées et capillaires; ce qui lui a valu le nom de nickel capillaire (haarkies).

Par la voie humide, on obtient le sulfure niccolique en faisant arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la dissolution d'un sel niccolique neutre; le nickel se précipite, jusqu'à ce que la dissolution contienne un certain excès d'acide. C'est pour cela que, quand on veut précipiter, à l'aide du sulfide hydrique, d'autres métaux qui se trouvent dans la dissolution de nickel, il faut

y ajouter un excès d'acide, pour s'opposer à la précipitation du nickel.

Le sulfure niccolique obtenu par ce procédé, est d'un jaune brun foncé, presque noir. Il se dissout dans un excès de sulfhydrate; la dissolution a une couleur jaune brunâtre, et quand elle contient beaucoup de nickel, elle est noire et opaque. On s'est donné beaucoup de peine pour séparer le nickel de l'arsenic, à l'aide du gaz sulfide hydrique : mais on n'y parvient jamais bien; car, en dissolvant le minerai de nickel dans l'acide nitrique, une partie de l'arsenic passe à l'état d'acide, que le gaz sulfide hydrique ne décompose qu'incomplètement. On a proposé aussi de précipiter une dissolution de nickel contenant de l'acide arsenique, par le sulfhydrate ammonique, qui précipite le nickel et non l'acide arsenique; mais, outre que le nickel est dissous par un excès de sulfhydrate, il se forme, au moment de la précipitation, une combinaison de sulfure niccolique et de sulfide arsenique, c'est-à-dire un sulfarséniate niccolique, en sorte que le précipité n'est pas exempt d'arsenic. Le sulfure niccolique préparé par la voie humide, se dissout dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique; le sulfarséniate niccolique ne s'y dissout pas.

Le sulfure niccolique est composé de 64,76 parties de métal et 35,24 de soufre, ou 100 parties de métal y sont combinées avec 54,41 de soufre.

Arfvedson a découvert un autre degré de sulfuration, que l'on peut appeler *soussulfure de nickel*, et que l'on obtient quand on fait passer un courant de gaz hydrogène sur du sulfate niccolique chauffé au rouge. Au commencement de l'opération, il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs d'eau, et le sel se convertit en une masse jaune pâle, d'un aspect métallique, qui fond aisément dans des vaisseaux de verre, quand on élève la température. Cette combinaison diffère de la précédente, en ce qu'elle est plus fusible et que sa couleur est plus claire. Le nickel y est combiné avec moitié

moins de soufre que dans le sulfure précédent, c'est-à-dire que le soussulfure de nickel est composé de 100 parties de métal et de 27,20 de soufre.

Phosphure de nickel. Le phosphore se combine aisément avec le nickel; la combinaison se présente sous forme d'une masse blanche, assez fusible, et à cassure fibreuse. Chauffée à l'air libre jusqu'au rouge, elle se décompose.

Le nickel s'unit au *carbone*, quand on fait fondre un mélange de ces deux corps. Lorsqu'on dissout le nickel dans l'acide hydrochlorique, il reste du charbon, qui ressemble par son aspect à la plombagine.

Alliages de nickel. Le nickel se combine facilement avec l'arsenic, et retient ce métal avec force, même à la chaleur la plus violente. L'alliage n'est point attirable à l'aimant. Le règne minéral nous offre deux combinaisons d'arsenic et de nickel : celle qui contient moins d'arsenic a reçu le nom de *nickel arsenical* (kupfernickel); elle a une couleur cuivrée, jaunâtre et beaucoup d'éclat. On l'a rencontrée sous forme cristalline, à Richelsdorf dans la Hesse. Dans cette combinaison, les deux métaux se trouvent réunis en proportions telles, qu'en s'oxidant, l'arséniure se convertit en arséniate niccolique neutre. La combinaison qui contient plus d'arsenic, est d'une couleur blanche, et quand on la chauffe en vases clos, elle abandonne de l'arsenic métallique, et se transforme en nickel arsenical. Les minéralogistes allemands l'appellent arseniknickel. On trouve en outre, à Loos, une combinaison de sulfure niccolique et d'arséniure niccolique, qui est appelée nickelglanz (mine blanche de nickel). Dans ce minéral, le nickel est combiné à la fois avec des quantités de soufre et d'arsenic telles, qu'à l'état oxidé, chacun de ces deux corps suffirait à lui seul pour former un sel neutre avec l'oxide niccolique. Quand on réduit, par du charbon en poudre, l'arséniate niccolique préparé par précipitation, on obtient un culot métallique blanc, non malléable, dont la cassure est à

grain fin, et qui n'est point magnétique; le nickel y est combiné avec moitié moins d'arsenic que dans le nickel arsenical. Une petite quantité d'arsenic, ajoutée au nickel, ne prive celui-ci, ni de sa malléabilité, ni de sa vertu magnétique, mais le rend plus fusible; de là vient que, dans les essais au chalumeau, on obtient souvent un globule de nickel malléable et magnétique, quoique le métal pur soit infusible au chalumeau.

Le *titane* s'allie, par la fusion, au nickel.

Avec l'*antimoine*, le nickel forme un alliage de couleur plombée.

Sa combinaison avec le *zinc* se présente sous forme d'une masse blanche et cassante, qui entre dans la composition du packfong des Chinois.

L'alliage d'*étain* et de nickel est blanc et cassant; à une température très-élevée, on peut l'enflammer.

Le nickel s'allie, par la fusion, au *fer* et au *cobalt;* mais ces alliages, et en général tous les alliages de nickel sont peu connus. Il est même beaucoup de métaux avec lesquels on n'a pas essayé de le combiner.

Jusqu'à présent on n'est pas parvenu à unir le nickel au *mercure*.

L'alliage de nickel le plus employé est un mélange de cuivre, d'étain, de zinc et de nickel, qui est connu depuis long-temps en Chine, sous le nom de *packfong* ou *tutenag*. Sa couleur est blanche, et tire un peu sur le jaune quand il contient moins de nickel. Il est malléable, et peut être employé à faire des objets coulés, tels que chandeliers, plaques de harnois, armes, etc., pour la fabrication desquels il est préférable au bronze ordinaire, tant à cause de sa stabilité que par rapport à l'uniformité de sa teinte, qui permet de le nettoyer chaque jour; tandis qu'on ne peut en faire autant à l'argenture, sans la détruire. D'après des renseignemens plus récents, les Chinois se servent de deux espèces de packfong. L'une est blanche, et contient davantage de nickel; elle est d'un prix élevé, et l'exportation en est

défendue. L'autre est jaunâtre, et est exportée en grande quantité. Gahn ayant trouvé de la pyrite nickélifère dans les environs de Fahlun, la fit servir à l'établissement d'une fabrique de packfong, qui cependant ne subsiste plus. Si je ne me trompe, c'est lui aussi qui a découvert que la couleur blanche du métal malléable des Chinois est due à la présence du nickel. Aujourd'hui, l'Allemagne fabrique de grandes quantités de cet alliage, que l'on y nomme *argentan*. On mêle les métaux qui le composent en différentes proportions, mais c'est toujours du laiton, auquel on ajoute depuis un quart jusqu'à un tiers de son poids de nickel.

Jusqu'à présent le nickel a été peu employé dans les arts; on s'en sert uniquement pour la fabrication du packfong. Tupputi, en examinant l'action des sels niccoliques sur des chiens, a trouvé qu'ils excitent un vomissement violent, avec des mouvemens convulsifs, sans toutefois tuer l'animal. Ces faits ont été confirmés par les expériences de C. G. Gmelin.

17. *Du cobalt.*

Le cobalt se trouve, dans le règne minéral, combiné avec l'arsenic et le soufre, et formant un minéral cristallisé, connu sous le nom de *cobalt gris* (glanz kobalt): on le rencontre aussi en combinaison avec le fer et l'arsenic, dans le *cobalt arsenical* (speiss kobalt); quelquefois il se présente à l'état d'oxide et d'arséniate, mais très-rarement à l'état de sulfate. La mine de cobalt la plus recherchée est celle de Tunaberg, dans la Sudermanie. Enfin, ce métal se rencontre dans presque toutes les pierres météoriques.

Les minerais de cobalt ont été employés de très-bonne heure pour colorer le verre en bleu. Un fabricant de verre en Allemagne, nommé Schurer, passe pour les avoir employés le premier, en 1540. Le métal lui-même fut découvert, en 1733, par un chimiste suédois, nommé Brandt. Son nom vient de cobold, *cobalus*, dénomination sous laquelle les ouvriers superstitieux du moyen âge dési-

gnaient un mauvais génie des mines, et il paraît que les mines de cobalt ont reçu ce nom, parce que les mineurs étaient trompés par leur apparence avantageuse. Plus tard, lorsque les fabriques de verre et de porcelaine s'en servirent en grande quantité comme colorant, les mines de cobalt furent exploitées avec beaucoup de bénéfice.

Comme le cobalt n'est pas employé à l'état métallique, on ne le réduit jamais en grand : les chimistes le préparent eux-mêmes, et c'est une chose très-difficile que de l'obtenir à l'état de pureté parfaite. En général, on suit les mêmes procédés que ceux qui servent pour l'extraction du nickel. L'arsenic et les autres métaux étrangers sont éliminés par les moyens que j'ai indiqués, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du nickel. Ces deux métaux s'accompagnent toujours l'un l'autre, si bien que je ne sache pas qu'on ait jamais trouvé l'un d'eux, sans qu'il contînt quelques traces de l'autre.

Pour débarrasser le cobalt du nickel, on emploie, de préférence, la méthode qui a été trouvée par Laugier. Les oxides sont précipités par le carbonate potassique ou sodique, et bien lavés; on verse ensuite dessus une dissolution d'acide oxalique, jusqu'à saturation complète. Un excès d'acide ne dissout ni l'un, ni l'autre. On décante la liqueur et on dissout les oxalates dans l'ammoniaque caustique; après quoi on étend la dissolution, et on l'abandonne à elle-même dans un vase dont la forme facilite l'évaporation. L'ammoniaque se volatilise, et le sel niccolique se précipite sous forme d'une poudre verte, tandis que le sel cobaltique reste en dissolution. On décante la liqueur limpide, et si dans l'espace de vingt-quatre heures, elle ne dépose plus de sel niccolique, on l'évapore à siccité. Elle est alors exempte de nickel; mais le sel niccolique, qui s'est déposé, contient du cobalt, dont on peut le débarrasser par les procédés que j'ai fait connaître précédemment.

Si au contraire on s'est servi, pour séparer le nickel du cobalt, de la méthode de Philips (*voyez* page 215),

on obtient, après la précipitation du nickel par la potasse caustique, le cobalt dissous dans la liqueur ammoniacale, que l'on évapore; l'oxide cobaltique se dépose sous forme d'une poudre brune.

L'oxide cobaltique ne partage pas la propriété qu'a l'oxide niccolique, d'être réduit par la seule action de la chaleur; et afin d'éviter pendant la réduction la présence d'un excès de charbon, on emploie de préférence l'oxalate cobaltique, qui se transforme à une haute température en gaz acide carbonique et en cobalt métallique; on couvre ce dernier de verre exempt de métal, et réduit en poudre, et on le fond dans un creuset luté, absolument comme pour le nickel. L'oxide cobaltique peut aussi être réduit à l'aide du gaz hydrogène; le métal qu'on obtient ainsi est tout aussi pyrophorique que le nickel, surtout s'il renferme une terre, par exemple de l'alumine.

On n'a pas encore étudié les propriétés du cobalt, dans l'état de pureté dans lequel on l'obtient par la méthode qui vient d'être décrite. Le cobalt qu'on se procure d'après les procédés anciens, et par la réduction au moyen de l'huile et du charbon en poudre, n'est certainement point exempt de nickel; sa couleur est grise, mais plus blanchâtre que celle du fer; il est cassant, mais on prétend qu'au rouge obscur il devient légèrement malléable. Il est assez réfractaire, puisqu'il exige, pour se fondre, 130 degrés Wedgewood, et cristallise, par le refroidissement, en prismes irréguliers, que l'on aperçoit, lorsqu'après avoir laissé figer la surface du métal, on la perce pour faire couler la portion encore liquide, contenue au centre de la masse. Il ne se volatilise à aucune température. On a différentes données sur sa pesanteur spécifique : d'après Tassaert elle est de 8,538, d'après Lampaduis de 8,7; enfin j'ai trouvé de 8,5131 le poids spécifique d'un morceau de cobalt pur et bien fondu. Il est attiré par l'aimant, même lorsqu'il est exempt de fer; mais une très-petite quantité d'arsenic suffit pour lui faire perdre cette propriété. Par la touche avec un

aimant, il acquiert et conserve un faible magnétisme.

Le cobalt n'est attaqué ni par l'air, ni par l'eau, mais, à la chaleur rouge, il s'oxide avec lenteur, et à une très-haute température, il s'enflamme et brûle avec une flamme rouge. Les acides sulfurique et hydrochlorique étendus le dissolvent lentement à l'aide de la chaleur, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide nitrique le dissout avec une grande facilité; les dissolutions sont foncées et d'une belle couleur rouge.

Oxides de cobalt. Le cobalt paraît avoir trois degrés d'oxidation.

1° *Oxide cobaltique.* On l'obtient, soit quand on calcine fortement le cobalt à l'air libre, soit quand on dissout ce métal dans l'acide nitrique, ou dans l'acide hydrochlorique bouillant et qu'on précipite la dissolution par un carbonate alcalin. L'oxide qui provient de la calcination du carbonate cobaltique précipité est d'un gris cendré, et celui qu'on obtient par la combustion du métal est bleu ou bleu grisâtre. Précipité par la potasse caustique de sa dissolution dans les acides, il est d'une belle couleur bleue; et quand le précipité a bouilli pendant quelque temps, il devient peu à peu violet, et quelquefois d'un rouge sale. D'après Proust, ce précipité rouge sale est de l'*hydrate cobaltique;* quand on le calcine dans une cornue, il donne de l'eau, et laisse l'oxide avec sa couleur d'un gris-cendré. Si l'on abandonne à l'air libre l'oxide cobaltique précipité par un alcali caustique, il se colore peu à peu en vert sale, et conserve cette teinte, quand on le sèche sans le chauffer auparavant. L'oxide bleu est plus sujet à ce changement que l'hydrate qu'on peut conserver sans altération, quand on le fait sécher rapidement, et qui n'éprouve plus le moindre changement une fois qu'il est sec. On obtient le même oxide vert, en versant une dissolution de cobalt dans de l'eau froide et aérée, contenant un peu de potasse caustique; mais il ne prend pas naissance, quand l'eau a été préalablement purgée d'air par l'ébullition; il ne se dépose alors que de l'oxide bleu. Proust a prouvé que c'est une combi-

naison de l'oxide cobaltique avec le suroxide de cobalt, parce que, traité par le vinaigre, il lui cède de l'oxide cobaltique, tandis que le suroxide reste.

L'oxide cobaltique se dissout par la fusion dans les flux vitreux, et leur communique une couleur qui paraît bleue à la lumière du jour, et violette à celle d'une bougie, ou bien rougeâtre quand l'oxide se trouve disséminé dans une grande quantité de flux. Pour colorer le verre, il faut une si petite quantité d'oxide, que certainement nulle matière colorante n'a autant d'intensité que celle-là. Par une trop grande quantité d'oxide, le verre devient noir. Si l'on fait fondre de l'oxide cobaltique avec du borax, et que l'on dissolve la masse vitreuse dans l'eau, à l'abri du contact de l'air, l'oxide reste sous forme d'une masse bleue volumineuse. Si l'on chauffe l'oxide avec du verre de borax sur un têt de porcelaine, il passe à un plus haut degré d'oxidation, et l'on obtient une masse noire qui, mêlée avec de l'oxide manganique, sert de couleur noire dans la peinture sur émail, et qui, calcinée jusqu'au rouge cerise, repasse à l'état de verre bleu.

L'oxide cobaltique se combine avec les alcalis, et peut-être aussi avec les terres. Fondu avec la potasse caustique, il s'y dissout et lui communique une couleur bleue; sa dissolution est décomposée par l'eau et par l'air libre: dans le premier cas, il se précipite de l'oxide, dans le deuxième, du suroxide. L'ammoniaque et le carbonate ammonique dissolvent l'oxide cobaltique, en prenant une couleur rouge; la potasse caustique ne le précipite point de cette dissolution. Il est probable que l'oxide cobaltique, de même que l'oxide niccolique, a de l'affinité pour d'autres bases salifiables encore, et que l'ammoniaque ne dissout pas tout l'oxide cobaltique contenu dans ces composés.

Les combinaisons les plus remarquables que forme l'oxide cobaltique avec les bases, sont celles qui résultent de son union avec la magnésie, l'alumine et l'oxide zincique. Si l'on verse du nitrate cobaltique sur de la

magnésie, qu'on sèche et qu'on calcine celle-ci, elle prend une teinte rose qui est faible, mais si caractéristique, que, dans les essais au chalumeau, on reconnaît la présence de la magnésie dans des minéraux qui ne contiennent ni des oxides métalliques, ni de l'alumine, en triturant le minéral avec de l'eau, faisant tomber une goutte du mélange sur du charbon, séchant la goutte, et y ajoutant un peu de nitrate cobaltique, séchant de nouveau, et faisant fortement rougir le mélange. Après le refroidissement, la masse est toujours d'un rouge pâle, mais plus ou moins prononcé, suivant qu'elle contenait plus ou moins de magnésie. Si on parvient à la fondre, la couleur acquiert plus d'intensité encore.

On obtient la combinaison de l'oxide cobaltique avec l'alumine, en mêlant un sel d'alumine exempt de fer, par exemple, de l'alun de Rome, avec une dissolution de cobalt parfaitement pure, précipitant la liqueur par un alcali, lavant le précipité avec soin, le séchant et le calcinant fortement. On obtient ainsi une belle poudre bleue que l'on peut comparer à l'outremer pour la pureté de la teinte, et à laquelle on donne plus ou moins d'intensité, en y faisant entrer des proportions diverses de cobalt. Mais, pour que cette couleur soit parfaite, il est nécessaire que les matières qui servent à sa préparation soient entièrement exemptes de fer et de nickel. On peut aussi l'obtenir en versant du nitrate cobaltique sur de l'alumine déjà précipitée, faisant sécher le mélange et calcinant le résidu. La couleur bleue de ce produit peut servir à reconnaître l'alumine au chalumeau, et à découvrir la présence de cette terre dans des minéraux qui ne contiennent point d'oxides métalliques. La masse devient bleue par la calcination; mais il faut prendre garde qu'elle n'entre en fusion, car alors elle bleuirait, même quand elle ne contiendrait point d'alumine. Cette couleur bleue a été découverte par Gahn, ainsi que l'emploi de l'oxide cobaltique, comme réactif dans les essais au chalumeau. Au jour, elle peut

remplacer l'outremer; mais à la lumière du feu elle a une teinte violette comme tous les bleus de cobalt.

On prépare la combinaison de l'oxide cobaltique avec l'oxide zincique de la même manière que celle avec l'alumine, sauf qu'on emploie, à la place d'un sel aluminique, un sel zincique exempt de fer. Après avoir été calcinée, cette combinaison est d'un assez beau vert; elle a été découverte par Rinman, et a reçu par cette raison le nom de *vert* de *Rinman*. On ne s'en sert pas, parce que sa beauté ne répond pas au prix élevé auquel elle revient.

D'après l'analyse de Rothoff, la composition de l'oxide cobaltique se rapproche tellement de celle de l'oxide niccolique, qu'on pourrait la regarder comme tout-à-fait identique; 100 parties de cobalt y sont combinées avec 27,097 d'oxigène, ou 78,68 parties de métal absorbent 21,32 parties d'oxigène pour le produire.

2° *Suroxide de cobalt.* On l'obtient en chauffant au contact de l'air l'oxide cobaltique récemment précipité, ou bien en agitant cet oxide avec une dissolution de chlorite calcique; l'oxide prend une couleur brune, qui finit par devenir noire. A l'état de poudre, le suroxide a la couleur de la terre d'ombre. On le rencontre quelquefois dans le règne minéral. A la chaleur rouge cerise il dégage de l'oxigène, et se réduit à l'état d'oxide cobaltique. Il ne se dissout dans aucun acide, à l'exception de l'acide hydrochlorique, et cet acide le transforme en chlorure cobaltique, avec dégagement de chlore. On obtient aussi du suroxide de cobalt, en chauffant du nitrate cobaltique jusqu'à ce que l'acide nitrique soit décomposé; pendant la calcination, le suroxide se forme peu à peu. Si l'on met le suroxide de cobalt en digestion dans de l'ammoniaque, il se dissout; une partie de l'ammoniaque se décompose, et il se dégage du gaz nitrogène. D'après l'analyse de Rothoff, il est formé de 28,90 parties d'oxigène, et de 71,10 de cobalt; par conséquent, il contient 40,68 parties d'oxigène sur 100 de métal, ou une fois et demie plus d'oxigène, que l'oxide cobaltique.

3° *Acide cobaltique.* Si l'on verse dans un vase clos

de l'ammoniaque sur un sel cobaltique, une partie de l'oxide se dissout, et une autre reste sous forme de poudre bleue. La dissolution renferme un sel double cobaltique et ammonique. Mais si l'on opère au contact de l'air, l'oxide se dissout peu à peu, en passant à un plus haut degré d'oxidation, et la liqueur prend une couleur plus foncée. Si l'on se sert, pour cette expérience, du nitrate cobaltique, on obtient un sel ammonique cristallisé, qui paraît être une combinaison de nitrate et de cobaltate ammoniques. Jusqu'à présent nous ne savons rien de plus sur l'acide cobaltique, et le peu de notions que nous possédons à cet égard sont dues aux observations de L. Gmelin. Brugnatelli annonça déja, en 1797, l'avoir découvert, quoique à tort; mais Fiedler indiqua, en 1801, d'une manière très-positive, que la combinaison ci-dessus mentionnée avec l'acide nitrique et l'ammoniaque, contenait de l'acide cobaltique. Pfaff avait aussi cherché à prouver que l'oxide cobaltique passe, dans la liqueur ammoniacale, à un plus haut degré d'oxidation. L. Gmelin présume que l'acide cobaltique contient, pour la même quantité de cobalt, deux fois autant d'oxigène que l'oxide cobaltique.

Sulfure cobaltique. La combinaison du soufre et du cobalt est accompagnée d'un dégagement de lumière, et le sulfure qui en résulte entre en fusion à la chaleur qui se développe. Il est d'un jaune gris, doué de l'éclat métallique et cristallin. On obtient la même combinaison quand on chauffe au rouge un mélange d'oxide cobaltique et de soufre, ou d'oxide cobaltique, de soufre et de potasse. Dans le dernier cas, le sulfure ressemble à la plombagine. Pour préparer le sulfure cobaltique par la voie humide, on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la dissolution d'un sel cobaltique neutre; quand la liqueur est devenue acide jusqu'à un certain point, la précipitation s'arrête. Par conséquent, lorsqu'on ajoute de l'acide à une dissolution de cobalt, ce métal n'est pas précipité, et on peut le séparer par ce moyen des métaux dont les dissolutions acides sont précipitées par le gaz sulfide hydrique. Si l'on opère

sur de l'acétate cobaltique en dissolution étendue, la plus grande partie du métal est précipitée. On obtient le même sulfure en mêlant les sels cobaltiques avec un sulfhydrate; il se forme un précipité noir, qui n'est pas soluble dans un excès du précipitant. Lorsqu'on fait digérer le sulfure cobaltique avec de l'hydrate potassique, il donne une dissolution brune. Il est composé de 64,72 parties de cobalt, et 35,28 de soufre, ou de 100 du premier, et 54,51 du second.

Arfvedson a trouvé que quand on fait passer du gaz hydrogène sur du sulfate cobaltique chauffé au rouge, ce sel se décompose; il se forme de l'eau et du gaz acide sulfureux, et il reste une combinaison d'oxide et de sulfure cobaltiques, sur laquelle le gaz hydrogène n'exerce plus d'action. Dans cet oxisulfure, le cobalt est partagé également entre le soufre et l'oxigène; les acides en dissolvent l'oxide cobaltique, et laissent le sulfure, qui n'est attaqué que par l'acide hydrochlorique concentré, et seulement avec lenteur.

Sesquisulfure de cobalt. En faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique sur l'oxisulfure cobaltique, dont il vient d'être question, Arfvedson a obtenu un plus haut degré de sulfuration du cobalt, qui ne contenait pas tout-à-fait une fois et demie autant de soufre que le sulfure cobaltique, et dont il n'a pas étudié les propriétés. Quand on chauffe le suroxide de cobalt dans du gaz sulfide hydrique, en ayant soin de ne pas élever la chaleur jusqu'au rouge, on obtient aussi du sesquisulfure. Il est d'un gris foncé. On le rencontre dans le règne minéral.

Bisulfure de cobalt. D'après Setterberg on l'obtient, quand on mêle du carbonate cobaltique avec une fois et demie son poids de soufre, et qu'on chauffe lentement le mélange dans une cornue de verre; il se dégage du gaz acide carbonique, du gaz acide sulfureux et de l'eau. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne distille plus de soufre, avec la précaution de ne pas élever la chaleur jusqu'au rouge, parce que la combinaison

serait détruite. Le bisulfure de cobalt se présente sous forme d'une poudre noire, privée de tout éclat. Aucun acide ne l'attaque, si l'on excepte l'acide nitrique et l'eau régale ; il n'est pas dissous par les alcalis caustiques. Si l'acide hydrochlorique ou la dissolution de potasse caustique lui enlèvent quelque chose, c'est parce qu'il contient en mélange une certaine quantité de sulfure cobaltique. Quand on traite le sesquisulfure de cobalt par l'acide hydrochlorique, une partie du sulfure se dissout avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et il reste du bisulfure de cobalt. Si on lave bien ce dernier, quelques instans après qu'il vient d'être préparé, et qu'on le fasse sécher, il devient acide pendant la dessiccation, comme le sulfure platinique, et se convertit partiellement en acide sulfurique et en sulfate cobaltique. D'après l'analyse de Setterberg, il est formé de 47,847 parties de cobalt, et 52,153 de soufre, et 100 parties de métal y sont combinées avec 109 ou deux fois autant de soufre que dans le sulfure cobaltique.

Phosphure de cobalt. On l'obtient par le procédé ordinaire ; il est très-fusible, d'un blanc bleuâtre et cassant ; il se ternit à l'air, et contient, dit-on, 0,06 de phosphore.

Alliages de cobalt. Le sélénium s'unit au cobalt, avec dégagement de lumière ; il en résulte une masse fondue, d'un gris foncé, douée de l'éclat métallique et d'une cassure lamelleuse.

L'*arsenic* et le cobalt s'allient facilement. Ce composé se rencontre dans le règne minéral, et fait partie du minerai ordinaire de cobalt. Distillé dans des vaisseaux clos, il est décomposé ; une partie de l'arsenic se sublime, et il reste du cobalt moins chargé d'arsenic. L'arséniure de cobalt se fond, à une température élevée, en une masse blanche, cassante, nullement magnétique. Le minerai de cobalt connu sous le nom de *cobalt gris*, est une combinaison de cobalt, de soufre et d'arsenic, dans une proportion telle, que si ces der-

niers venaient à s'acidifier, chacun d'eux formerait à lui seul un sel neutre, avec tout le cobalt converti en oxide.

Le cobalt forme avec l'*antimoine* un alliage cassant.

J'ai déja parlé de ses combinaisons avec les métaux nobles.

Il ne s'unit pas immédiatement au *mercure*, et on ne connaît aucun amalgame de cobalt.

On ne parvient pas facilement à l'unir au *zinc;* quelques chimistes prétendent même qu'il est impossible d'allier ces deux métaux.

Avec l'*étain*, il donne un alliage blanc bleuâtre, un peu ductile.

On n'a pas pu le combiner avec le *bismuth*.

Il s'allie difficilement au *plomb;* et, après avoir fondu le mélange des deux métaux, on trouve que ces derniers forment deux couches distinctes, contenant chacune une faible quantité de l'autre métal. Gmelin dit qu'il est parvenu à les allier en toutes proportions, en mettant des disques de plomb dans un creuset, les saupoudrant de cobalt, puis de charbon. Les alliages conservent en général les caractères du métal qui prédomine, mais ils sont tous peu malléables et plus durs que le plomb.

Le colbat n'est employé que pour colorer le verre et les émaux, et pour préparer la couleur bleue qui résulte de sa combinaison avec l'alumine. Dans le commerce on trouve le cobalt, soit à l'état de minerai brut, enveloppé dans du papier, portant le cachet de la mine, pour prévenir des falsifications; soit à l'état de *chaux métallique* (sous-arséniate cobaltique); soit à l'état de minerai grillé, qui, mêlé avec le double de son poids de quartz en poudre, et imbibé d'eau, est tassé dans des tonneaux, où il durcit beaucoup, et prend alors le nom de *safre;* soit enfin à l'état de verre bleu, plus ou moins foncé, et réduit en poudre d'une finesse variable, qu'on appelle *smalt*. Plus la poudre est fine, et plus il doit contenir de cobalt, pour conserver sa couleur bleue. On l'assortit par numéros, et l'on donne

ordinairement le nom d'*Eschel* à la poudre la plus fine. On se sert du smalt pour colorer l'amidon en bleu, et pour débarrasser le papier de sa nuance jaune ; mais le papier ainsi préparé use rapidement les plumes. L'odeur arsenicale qui se dégage souvent du papier qui brûle, provient du smalt.

18. *Du fer.*

Le fer est le métal le plus remarquable ; il est connu de toute antiquité, et il a marché pas à pas avec la civilisation dont il est presque une condition indispensable, par ses nombreuses applications. Il est répandu dans toute la nature. On le trouve dans le règne animal et végétal, et il existe très-peu de minéraux qui n'en contiennent plus ou moins.

On rencontre rarement le fer à l'état métallique, et presque tout le fer natif qu'on trouve dans la nature, est renfermé dans des pierres météoriques, tombées du ciel. Cependant on prétend qu'il a été découvert aux États-Unis, non loin de Canaan, dans du schiste chloriteux, un filon large de deux pouces, et rempli de fer natif. A ce qu'il paraît, ce fer est traversé par des feuilles de graphite, et bordé des deux côtés de graphite. Sa pesanteur spécifique varie de 5,95 à 6,71. Quand on le dissout, il laisse 0,06 à 0,07 de graphite ; il contient çà et là des morceaux de quartz, mais paraît être exempt de tout autre métal. En outre, on trouve dans l'Oural une espèce de fer natif qui accompagne le platine, ainsi que je l'ai déjà dit à l'article de ce dernier métal. Le plus ordinairement on trouve le fer à l'état d'oxide ou de sulfure. Les minéraux qui contiennent du fer en quantité assez grande, et dans un état tel qu'on puisse avec avantage l'extraire et le purifier, sont appelés *minerais de fer ;* il y en a de différentes espèces, et la qualité du fer qu'ils fournissent varie suivant qu'ils sont eux-mêmes plus ou moins exempts d'autres métaux, de soufre et de phosphore. Les meilleurs minerais de fer se rencontrent dans les terrains primitifs, où

ils forment ordinairement des couches très-fortes. Ce sont les minerais de cette espèce qu'on exploite généralement en Suède ; savoir :

1° *Le fer magnétique*, qui tantôt joue lui-même le rôle d'un aimant, tantôt est seulement attiré par lui. Ces minerais sont d'un gris noirâtre, plus ou moins brillans, et donnent par la trituration une poudre noire, qui suit l'aimant. Ils ne sont pas formés, comme on l'a cru généralement, d'oxide ferreux, mais ils résultent d'une combinaison d'oxide ferreux et d'oxide ferrique, dans laquelle ce dernier est prédominant. L'acide hydrochlorique les dissout, en prenant une couleur jaune-rougeâtre foncée, qui tire un peu sur le vert.

2° Le *fer oligiste*, tantôt en morceaux cristallisés, brillans, durs et d'un gris d'acier, tantôt en écailles, qui sont réduites par la trituration en une poudre rouge. On le désigne aussi par le nom d'*hématite*. C'est ordinairement de l'oxide ferrique pur; cependant il est rare de le trouver tellement exempt d'oxide ferreux, qu'il n'exerce aucune action sur l'aiguille aimantée.

Les minerais de fer, qu'on rencontre dans d'autres pays, sont :

1° Le fer spathique, qui se présente en filons, et qui est souvent blanc ou brunâtre. Il consiste en carbonate ferreux, et on l'exploite dans quelques contrées, quoiqu'il soit accompagné de minéraux qui nuisent ordinairement à la qualité du fer. On croit qu'il fournit un fer très-propre à la fabrication de l'acier.

2° Les terrains plus modernes, surtout ceux de formation secondaire et tertiaire, contiennent des masses considérables de minerais de fer, dans lesquels une argile pénétrée de carbonate ferreux, d'hydrate ferrique et de silicate ferreux, accompagne les couches de houille, et fournit les matériaux nécessaires à la fabrication d'une immense quantité de fer, surtout en Angleterre.

3° On trouve dans les terrains d'alluvion des minerais de fer limoneux, qui consistent principalement en

hydrate ferrique, assez souvent mêlé avec du phosphate ferrique, et que l'on exploite aussi dans quelques localités de la Suède.

Le fer qu'on a extrait des minerais provenant des terrains modernes, est toujours de qualité inférieure. Or, comme les minerais de fer des formations primitives appartiennent à la Suède, à la Norwége et à la Russie, tandis que ceux des formations plus modernes sont les plus répandus dans les autres pays de l'Europe, les fers fabriqués dans le Nord sont préférés de beaucoup à tous les autres.

4° Les terrains volcaniques produisent aussi un minerai de fer, qui donne une grande quantité de bon fer. Il forme un sable noir qui consiste en titanate ferreux; mais il n'y a qu'un petit nombre de localités qui en contiennent une assez grande quantité pour qu'on puisse s'en servir à la fabrication du fer.

Voici comment on procède pour extraire le fer de ses minerais. On commence par griller ceux-ci, puis on en mêle plusieurs ensemble, suivant qu'on a trouvé par expérience qu'un pareil mélange est plus fusible, et donne un meilleur fer; cet assortiment des minerais est souvent d'une haute importance, soit par rapport à la quantité de fer que l'on peut extraire, dans un temps déterminé, des matériaux qu'on exploite, soit par rapport à sa qualité. Pour assortir les minerais de fer d'une manière convenable, il faudrait avoir une connaissance à peu près exacte de leur composition, et des corps qui constituent leurs gangues. Mais jusqu'à présent ce sujet a peu excité l'attention des savans; cependant l'exploitation du fer aurait certainement gagné beaucoup, si l'on avait soumis les minerais ferrifères à des recherches analytiques aussi exactes que celles qu'on a faites, souvent par simple curiosité, de la plupart des autres minéraux. Comme les intérêts économiques dirigent rarement le véritable savant, parce qu'il n'y participe presque jamais, on peut attendre peu de lui sous ce rapport; mais nous avons lieu d'espérer que d'habiles

maîtres de forges trouveront utile à leurs propres intérêts de consacrer une partie de leur temps à des recherches de ce genre.

On ajoute de la pierre calcaire à l'assortiment des minerais, tant dans la vue d'avoir un fondant, c'est-à-dire de vitrifier les minéraux étrangers qui sont contenus dans le minerai, et qui empêcheraient la réunion du fer réduit, que pour séparer diverses matières qui pourraient nuire à la qualité du fer. On dispose le mélange par couches, avec du charbon, dans un haut fourneau. Sous ce nom on désigne un grand fourneau de fusion, dont la forme intérieure représente celle de deux creusets, d'égale grandeur, renversés l'un sur l'autre, et dont le supérieur n'a point de fond. A la partie inférieure du fourneau se trouve un espace destiné à recevoir le métal fondu, et muni d'une ouverture latérale, qui permet au fer fondu de s'écouler; pendant l'opération, cette ouverture est bouchée avec du sable. Un peu au-dessus de cet espace, on ménage une autre ouverture par laquelle passent les tuyères des soufflets. Le haut fourneau est chauffé lentement, afin d'éviter qu'une élévation trop rapide de la température ne le fasse éclater; et quand il a atteint la chaleur convenable, on y introduit le mélange des minerais, alternativement avec des couches de charbon, après quoi on fait marcher les soufflets sans interruption. La masse s'affaisse à mesure que le charbon brûle; on remplit alors le vide par de nouvelles couches de minerai et de charbon, qu'on introduit par le haut du fourneau. Ordinairement on continue ainsi dans les cantons de la Suède, qui possèdent des mines de fer, depuis Noël jusqu'en été, et pendant ce temps chaque haut fourneau est dans une activité constante jour et nuit. Pour entretenir d'une manière avantageuse la marche de l'opération, il faut plus d'expérience que de connaissances théoriques; car, par ces dernières, on n'a encore rien pu déterminer *à priori*. D'après les expériences que Sefström vient de faire, la réduction du fer s'opère déja par le gaz oxide carbonique, près la sortie de ce gaz par l'ouverture supérieure

du haut fourneau. Plus bas où la chaleur est plus forte le fer entre en fusion en se combinant avec du charbon; ce dernier réduit en même temps une plus ou moins grande proportion des autres corps réductibles que contenait le minerai, tels que le soufre, le phosphore, le silicium, le magnésium, le manganèse, etc. Le charbon rend le fer plus fusible qu'il ne l'est à l'état de pureté, mais il lui fait perdre sa ductilité. La chaux et les minéraux terreux qui constituent la gangue de la mine, se fondent en un verre opaque, appelé *laitier*. Ce verre coule avec le fer fondu jusqu'au sol du fourneau, où ils se séparent en deux couches, dont la supérieure est composée de laitier qui garantit l'autre (le fer fondu) de l'influence de l'air. Le laitier produit souvent des combinaisons cristallisées qui ressemblent tellement à celles qu'on trouve dans le règne minéral, qu'on ne peut s'empêcher de conjecturer que la formation de ces dernières a aussi été le résultat de la fusion des substances minérales.

Les combinaisons qu'on trouve le plus habituellement cristallisées dans les scories des hauts fourneaux, sont, d'après Mitscherlich, des bisilicates (1) calcique et magnésique, quelquefois avec des traces de bisilicate ferreux; ils ont absolument la même forme cristalline que le pyroxène.

Plus la réduction du fer est complète, moins aussi le laitier retient de fer; et il est présumable qu'avec le temps, et lorsqu'on aura mieux étudié la nature du laitier, on sera plus à même que ne le sont aujourd'hui les maîtres de forges, de régler l'assortiment des minerais, et de s'assurer ainsi le résultat le plus favorable qu'on puisse obtenir. Le laitier s'assemble en quantité bien plus grande que le fer réduit, raison pour laquelle il faut le faire écouler de temps à autre par une ouverture. Lorsque le fer fondu remplit l'espace qui lui est destiné sur le sol du fourneau, on retire le sable, et on débouche l'âtre : le métal coule dans des moules en sable, où il

(1) J'entends par bisilicate, un silicate dans lequel l'oxigène de l'acide silicique est double de celui de la base.

se solidifie et forme des *gueuses*. On l'appelle alors *fonte* ou *fer cru*.

La fonte est un mélange de substances réduites, dont la masse principale consiste en fer combiné avec du carbone; les proportions de ce dernier varient beaucoup, et exercent une grande influence sur son aspect et sur ses propriétés. Pour rendre ce fer malléable, il est nécessaire de brûler le carbone, ainsi que tous les corps métalliques qu'il peut contenir. Cette opération est exécutée dans des fourneaux particuliers, où la fonte est fondue sous une couche de charbon et de scories (obtenues dans des opérations précédentes), pendant que l'air qui provient des soufflets, agit sur sa surface. Ces scories se forment par la combustion du fer; l'acide silicique contenu dans les cendres des charbons brûlés, produit avec l'oxide ferreux un silicate fusible, dans lequel l'oxide ferreux contient, tantôt autant d'oxigène que l'acide silicique, tantôt davantage. Le fer s'oxide en même temps que le charbon, et l'on a soin de brasser le liquide, afin que les scories se mêlent avec le fer fondu. Quand la masse est arrivée à une certaine température, le carbone de la fonte se transforme en gaz oxide carbonique, aux dépens de l'oxigène contenu dans les scories qui se trouvent mêlées à la fonte, et la masse fondue entre dans une espèce d'ébuilition; les bulles qui s'en dégagent brûlent à la surface du fer, de sorte que celui-ci est recouvert de flammes étincelantes. La masse de fer devient peu à peu moins fluide, et semblable à une sorte de bouillie; elle finit par se solidifier quand la plus grande partie du charbon a été brûlée, et qu'il ne reste plus que du fer. Cette opération est connue sous le nom d'*affinage*, et la masse de fer refroidie reçoit le nom de *fer affiné*. En Suède, on appelle cette méthode de préparer du fer ductile, *affinage allemand*.

Une autre méthode de brûler le carbone de la fonte constitue l'affinage wallon, dont on se sert dans les forges d'une partie de la province Upland, où l'on exploite les mines de fer de Dannemora. Par ce procédé, on fond

une moindre quantité de fer à la fois, le charbon de la fonte brûle aux dépens de l'air, on consomme davantage de combustible et, en outre, il se brûle plus de fer : mais en revanche le métal est moins sujet à contenir des scories et des corps étrangers, et devient plus homogène.

Le fer affiné est retiré du fourneau, et forgé sous de gros marteaux mis en mouvement par l'eau, ou par des machines à vapeur. Chaque coup de marteau exprime une grande quantité des scories mêlées avec la masse, aux dépens desquelles le charbon contenu dans la fonte s'est brûlé. Dès que les parties métalliques adhèrent suffisamment les unes aux autres, et que les scories sont entièrement expulsées par ce travail, on forge le fer en barres de différentes dimensions. Il est alors versé dans le commerce sous le nom de *fer en barres*.

Tels sont les procédés les plus usités en Suède pour fabriquer le fer en barres. En Angleterre, on a essayé avec succès une autre méthode d'affiner le fer; elle consiste à refondre le fer cru pour le débarrasser d'une partie du charbon; après quoi on le fond de nouveau dans une espèce de fourneau à réverbère, jusqu'à ce que, le charbon et les autres substances étrangères étant oxidés, le fer se trouve affiné. Ce procédé est indispensable en Angleterre pour produire du fer en barres de qualité passable, parce que, faute de charbon de bois, on est obligé de se servir de charbon de terre, dont les matières étrangères, le soufre surtout, rendraient le fer impropre à tout usage, si pendant l'affinage il se trouvait en contact avec lui. On passe le fer d'abord sous un gros marteau pour le débarrasser des scories et ensuite entre des cylindres cannelés, qui le compriment et le réduisent en barres. On plie ces barres en deux, on réunit les deux moitiés en les brasant, et on repasse la masse entre les cylindres pour la réduire de nouveau en barres. Par cette opération, qui est répétée plusieurs fois, on parvient à se procurer un fer homogène, qui est très-mou, quoiqu'il ne soit pas

entièrement privé de matières étrangères. Cette méthode de préparer le fer en barres est appelée en Angleterre *Cort's pudling process*, du nom de l'inventeur : elle a aussi été essayée en Suède; mais elle paraît occasionner une plus grande perte de fonte par l'oxidation, et donner moins de fer ductile que nos méthodes ordinaires.

Il est facile d'entrevoir que le fer, préparé par l'une ou par l'autre de ces méthodes, n'est que dans un état approchant de la pureté parfaite. Le fer en barres le mieux préparé renferme encore près d'un demi pour cent de carbone, et environ un demi-millième de silicium. Mais la présence de ce carbone ne doit pas être considérée comme un vice : sans devenir cassant, le fer acquiert par-là une certaine solidité, qui disparaît quand on brûle le carbone; il ne reste alors qu'un métal qui est beaucoup trop flexible et trop sujet à l'usure, pour qu'on puisse l'employer avec le même avantage que le fer qui contient un peu de carbone. Le fer en barres, provenant de minéraux manganésifères, renferme en outre une certaine quantité de manganèse, qui cependant ne nuit en rien à sa qualité. Les minerais qui contiennent du soufre, du phosphore, de l'arsenic ou du cuivre, fournissent un fer qui a des défauts dont on ne peut le débarrasser complètement, quelque soin qu'on apporte à sa fabrication; en effet, ces corps ne peuvent pas être entièrement enlevés par l'action du feu, et l'affinité de la grande masse de fer les garantit de l'influence de l'air. Si le fer renferme du soufre, de l'arsenic ou du cuivre, il se brise en éclats, lorsqu'après l'avoir chauffé jusqu'au rouge, on le soumet à l'action du marteau; on dit alors qu'il est *cassant à chaud :* quand il contient du phosphore, on peut bien le traiter à la chaleur rouge; mais il se brise quand on cherche à le ployer, après le refroidissement : dans ce cas, il est *cassant à froid.* On a reconnu que l'addition d'une certaine quantité de chaux et d'oxide ferrique, pendant

l'affinage, diminue considérablement ces défauts, qui proviennent ordinairement de la présence du soufre ou du phosphore. Dans ces derniers temps, on a essayé d'y remédier, en mêlant, dans le haut fourneau, les minerais de mauvaise qualité, qui sont souvent les plus riches, avec d'autres de diverses sortes, et on est parvenu à obtenir ainsi un fer qui était, jusqu'à un certain point, exempt de défauts.

Pour préparer, avec le fer en barres, un fer parfaitement pur, on mêle de la limaille de fer avec un quart de son poids d'oxide ferreux noir; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse; on le couvre avec du verre vert pulvérisé, ou, mieux encore, avec un verre qu'on a préparé soi-même avec des substances exemptes de métal; puis on lute le creuset, et on l'expose pendant une heure, dans une forge, à l'action d'un feu de coak, alimenté par un soufflet. On croyait pendant long-temps qu'il était impossible de fondre le fer parfaitement pur; mais, indépendamment des essais qui ont été faits par M' Kenzie et par Tiemann, j'ai vu des régules bien fondus, pesant depuis un quart jusqu'à une demi-livre, que M. Broling avait fondus dans son laboratoire.

A l'état de pureté, le fer est d'un blanc qui se rapproche de celui de l'argent; il jouit d'une ténacité extrême, et a plus de mollesse que le fer ordinaire en barres, de sorte qu'il serait moins propre que ce dernier à différens usages. Sa cassure est écailleuse, conchoïde, et parfois comme cristalline. La pesanteur spécifique du fer en barres, fondu chez M. Broling, était de 7,8439. La densité du même fer, réduit en une lame très-mince, n'était plus que de 7,6, et de 7,75 après qu'on l'eut étiré en un fil carré d'un seizième de pouce de diamètre. Il semblerait que ces anomalies proviennent d'une répulsion entre la surface du fer et l'eau, puisque la pesanteur spécifique allait en diminuant, à mesure que la surface du métal augmentait. Cependant

la surface avait été purgée, à l'aide de la potasse caustique, de toutes les substances étrangères qui pouvaient s'opposer à l'adhésion entre le métal et l'eau.

Le bon fer en barres ordinaires est d'un gris clair; sa cassure est fibreuse et hérissée de pointes, et sa pesanteur spécifique de 7,7, terme moyen. Il a beaucoup de ténacité, mais celle-ci varie considérablement, suivant le degré de pureté des différentes espèces de fer. Un fil de $\frac{1}{3}$ de ligne de diamètre exige, d'après Sickingen, un poids de 60 livres pour se rompre. Le fer se ramollit avant d'entrer en fusion, et, dans cet état, il peut être *brasé*. Les deux extrémités des barres de fer qu'on veut braser étant chauffées au rouge, on les saupoudre de sable fin : ce sable dissout l'oxide ferreux qui se trouve à la surface du fer, et forme avec lui un verre qui recouvre le métal, et qui se trouve ensuite expulsé lorsqu'après avoir rapproché les deux bouts, on les frappe à coups de marteau; les surfaces métalliques entrent alors en contact, et s'agglomèrent.

Le fer jouit, plus que tout autre corps, de la propriété d'être attiré par l'aimant; les autres métaux, à l'exception de quelques-uns, le nickel et le cobalt surtout, sont si peu sensibles à l'action de l'aimant, qu'on peut regarder cette action comme nulle, comparativement à celle du fer. Plusieurs combinaisons du fer avec l'oxigène, le carbone, le soufre ou le phosphore, ont la propriété de décomposer le magnétisme, et de conserver la faculté d'agir comme des aimans. Mais il ne faut pas que, dans ces combinaisons, le métal se trouve uni à la plus grande proportion de ces corps, avec laquelle il soit susceptible de se combiner, parce qu'alors il perd jusqu'à la propriété d'être attiré par d'autres aimans. En traitant du magnétisme, j'ai dit que les aimans naturels sont des minerais de fer, contenant de l'oxide ferreux.

Il est facile de réduire les oxides de fer, soit au chalumeau, soit en les introduisant dans un tube de verre, dans lequel on fait ensuite passer un courant de gaz

hydrogène, et il ne faut même pas pour cela une température très-élevée. C'est par ce dernier moyen qu'on obtient toujours le fer le plus pur, mais toujours sous forme de poudre. On pourrait regarder comme contradictoire, que l'oxide ferreux prenne naissance quand on le fait rougir dans un courant de vapeurs d'eau, tandis que le gaz hydrogène réduit cet oxide à la même température : mais, d'après une loi découverte par Berthollet, l'efficacité d'une affinité dépend, et du degré d'énergie de l'affinité même, et de la quantité du corps qui la met en jeu; de sorte qu'un courant de vapeurs d'eau oxide le fer, et qu'un courant de gaz hydrogène le réduit; parce que les produits de l'oxidation ou de la réduction sont continuellement enlevés, et ne contrarient pas l'affinité de la masse qui succède. Les choses se passeraient tout autrement, si l'on opérait en vase clos, où le gaz ne serait point remplacé par du gaz nouveau. Alors l'oxidation ou la réduction serait toujours partielle, et s'arrêterait quand le gaz hydrogène et la vapeur d'eau d'une part, et le fer métallique ou oxidé de l'autre, se trouveraient dans un rapport tel, qu'ils pussent se faire équilibre.

La réduction du fer par le gaz hydrogène s'opère d'une manière complète, même à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge, et qui ne dépasse pas encore le point d'ébullition du mercure. Mais si l'on retire le métal, après qu'il s'est refroidi dans le gaz hydrogène, et qu'on l'expose à l'air, il s'enflamme et brûle. J'ai dit que le nickel et le cobalt se comportent de même. Ce phénomène remarquable a été découvert et étudié par G. Magnus : ce chimiste a fait voir qu'il tient à ce que, quand l'hydrogène s'empare de l'oxigène à une température si peu élevée, il laisse le métal avec tous les interstices que l'oxigène remplissait d'abord; il est alors dans le même état que le charbon qui provient de la calcination des matières végétales, et dans lequel existent des vides qu'occupaient auparavant les substances qui se sont volatilisées pendant la carbonisa-

tion. De même que ce charbon, le fer, ainsi obtenu, a la propriété d'absorber des gaz, et de les condenser dans ses interstices; et, dans l'état de division extrême où se trouve le métal, la faible élévation de température, qui résulte de cette condensation, suffit pour lui faire prendre feu. La présence de l'hydrogène contribue à accélérer le phénomène, parce que le métal lui donne de la disposition à se combiner avec l'oxigène; mais elle n'en est pas la cause principale, car le métal ayant été introduit dans l'eau, après la réduction, et la liqueur ayant été évaporée à une douce chaleur, Magnus le vit s'enflammer dès qu'il commença à sécher. Il trouva, au contraire, que quand, apres la réduction, on chasse le gaz hydrogène par un courant de gaz acide carbonique avant de retirer le fer, celui-ci ne prend pas feu, parce que le gaz acide carbonique est absorbé en une plus grande proportion que l'air; et qu'en exposant ensuite le métal à l'air, celui-ci est obligé d'expulser le gaz acide carbonique, ce qui se fait lentement et avec abaissement de température. Cependant Magnus a trouvé que, quand on expose l'oxalate de fer à la plus douce chaleur qu'on puisse employer pour en opérer la décomposition, il se forme du gaz acide carbonique et du fer, et que celui-ci, quoiqu'on le laisse refroidir dans le gaz qui s'est produit, s'enflamme aussitôt qu'on l'expose à l'air. Mais ce fer est nécessairement plus poreux, plus divisé et par conséquent aussi plus inflammable que celui qu'on obtient par la réduction de l'oxide.

Quand la réduction du métal s'opère à la chaleur rouge, le métal réduit s'affaisse, et ne présente plus la construction mécanique qui est nécessaire pour produire ce phénomène; mais si l'on mêle l'oxide uniformément avec une petite quantité d'un corps qui ne puisse pas se ramollir pendant la réduction, et qui empêche, par conséquent, que le métal ne s'affaisse, on peut élever la température jusqu'au rouge, sans que le fer réduit perde la propriété de s'enflammer spontanément. Si

l'on ajoute, par exemple, une petite quantité d'alun à la dissolution de l'oxide, et qu'on précipite l'alumine simultanément avec l'oxide, le métal réduit, à la chaleur rouge, prend feu spontanément; quelques centièmes d'alumine suffisent pour cela. Magnus découvrit ce phénomène, en réduisant par le gaz hydrogène un oxide de cobalt mêlé avec de l'alumine; la masse réduite prit feu lorsqu'elle fut exposée au contact de l'air. Peu importe quel corps étranger on emploie, pourvu qu'il empêche les molécules réduites de se toucher. La glucine est tout aussi efficace que l'alumine, et nous avons vu, à l'occasion des corps pyrophoriques qui proviennent de la réduction des uranates terreux et métalliques, par le gaz hydrogène, que différens corps produisent le même effet. L'urane, le nickel, le cobalt et le fer sont les seuls métaux qui donnent lieu à ce phénomène : non que ce soit une propriété qui leur appartienne exclusivement, mais parce qu'eux seuls réunissent les conditions nécessaires pour le produire; savoir : 1° la possibilité d'être réduits à une température qui ne soit pas assez élevée pour déterminer leurs molécules à se rapprocher les unes des autres, c'est-à-dire à s'agglomérer; 2° une affinité pour l'oxigène tellement forte, qu'il suffit de causes peu énergiques pour la mettre en jeu. J'ai déja dit que le cuivre qui remplit bien la première de ces conditions, mais qui ne présente pas la seconde, ne s'enflamme pas, toutes les circonstances étant égales d'ailleurs, mais qu'il se transforme peu à peu en oxide cuivreux.

Le fer s'oxide facilement à l'air humide, et se rouille; mais on peut le garantir, en le frottant avec un morceau d'étoffe de laine imprégné d'huile de lin ou d'huile de chanvre, jusqu'à ce que la surface du métal paraisse sèche. Quand on le fait rougir, sa surface se convertit en oxide ferreux, et, au rouge blanc, il brûle en lançant des étincelles. Ce phénomène est beaucoup plus vif dans le gaz oxigène, et le calorique qui se développe pendant la combustion du métal, fait que l'oxide entre en fusion à

mesure qu'il se forme. En faisant l'histoire de l'oxigène, j'ai déja parlé de ce beau phénomène. Dans l'air, on peut enflammer des fils de fer minces, par exemple, une corde de piano, n° 10, en la tenant dans la flamme d'une bougie, jusqu'à ce qu'elle soit au rouge blanc, et la retirant promptement; elle s'enflamme alors, et brûle pendant quelques instans de la même manière qu'un fil de fer plus gros dans le gaz oxigène.

Le fer se dissout facilement dans les acides, avec dégagement de gaz hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau. Cependant le gaz hydrogène qu'on obtient ainsi n'est pas pur; il est chargé du carbone que le fer avait retenu, et qui lui communique une odeur particulière, différente de celle que répand le gaz préparé à l'aide du zinc ou de l'étain. Au contraire, l'hydrogène provenant du fer parfaitement pur ne saurait être distingué, du moins à l'odeur, de celui qui se dégage quand le zinc, l'étain ou les radicaux des alcalis se dissolvent dans les acides. Les dissolutions du fer sont bleuâtres, vertes, jaunes ou rouges.

Oxides de fer. On a beaucoup discuté sur le nombre des degrés d'oxidation du fer, et sur les proportions quantitatives d'oxigène et de métal que ses oxides contiennent. On a cru qu'il existait trois oxides de fer : un blanc, un noir et un rouge; mais il a été démontré par des expériences, que nous n'en connaissons que deux, le noir et le rouge, qui tous deux sont des bases salifiables.

1° *Oxide ferreux.* C'est un des corps qu'il est le plus difficile d'obtenir à l'état de pureté parfaite. On ne peut pas le préparer en précipitant les sels ferreux, parce qu'il s'oxide si rapidement aux dépens de l'air que, pendant le lavage et la dessiccation, il passe, en majeure partie, à l'état d'oxide ferrique. D'après les essais de Buchholz, le meilleur moyen de se le procurer est d'oxider du fer, à la chaleur rouge, par des vapeurs aqueuses. Il est noir, et jouit souvent de l'éclat métallique; il est cassant, fond à une très-haute température, et se transforme en une masse cassante, noire, brillante, qui n'est

nullement vitreuse. Ainsi que l'alumine, la zircone et plusieurs autres oxides calcinés, il se dissout très-difficilement dans les acides, après avoir subi l'action de la chaleur rouge; mais les sels qu'il forme sont absolument les mêmes que ceux qu'on obtient quand le fer se dissout dans les acides, avec dégagement de gaz hydrogène. Il est attiré par l'aimant, et peut devenir lui-même magnétique. Dans la nature, on ne le trouve jamais à l'état de pureté, mais toujours en combinaison avec un autre corps. Dans l'aimant naturel, il est combiné avec l'oxide ferrique, et dans le sable ferrugineux magnétique avec l'acide titanique. L'oxide ferreux se combine avec l'eau pour donner naissance à un *hydrate*, que l'on obtient sous forme d'un précipité blanc quand on précipite un sel ferreux par la potasse caustique. Le contact avec la moindre quantité d'air suffit pour que ce précipité passe d'abord au gris, puis au vert, puis au bleu noirâtre et enfin au jaune. Si on le fait bouillir, à l'abri de l'air, dans un vase hermétiquement fermé, il abandonne son eau, et devient noir, de même qu'il arrive à plusieurs autres hydrates, par exemple, aux hydrates stanneux et cuivrique.

L'oxide ferreux est composé de 77,23 parties de métal et de 22,77 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et de 29,48 du second.

2° *Oxide ferrique.* Il est très-répandu dans la nature, comme je l'ai dit en parlant des minerais de fer. On le trouve souvent à l'état cristallisé; alors il a une couleur grise et de l'éclat métallique, mais il devient rouge quand on le réduit en poudre. Pour préparer de l'oxide ferrique, on calcine de la rouille de fer, ou on fait rougir du sulfate ou du nitrate de fer dans un creuset, jusqu'à ce que tout l'acide soit volatilisé.

Cet oxide se présente ordinairement sous forme d'une poudre rouge, nullement attirable à l'aimant; sa couleur varie en raison de son état d'aggrégation. Par la calcination du soussulfate ferrique, on l'obtient d'une très-belle couleur rouge; sa teinte est plus foncée quand il pro-

vient du sulfate ferrique, et il est d'un brun noirâtre lorsqu'on le prépare au moyen du nitrate ferrique. J'ai vu de l'oxide ferrique, obtenu par des opérations en grand, qui était presque noir, et ne renfermait cependant aucune trace d'oxide ferreux. Malgré tous ces jeux de couleur, la composition de l'oxide ferrique, préparé par l'un ou par l'autre de ces procédés, est la même; et nous avons déja vu des exemples semblables à l'occasion de l'oxide plombique, du cinabre, etc. Par une très-haute température, l'oxide ferrique est réduit, avec dégagement d'oxigène, à l'état d'oxide ferreux. C'est pour cette raison que le fer qui brûle dans le gaz oxigène, ne se convertit pas en oxide ferrique. Après avoir été calciné, cet oxide ne se dissout que lentement dans les acides non concentrés, quoiqu'il en soit dissous beaucoup plus facilement que l'oxide ferreux, qui a subi l'action de la chaleur rouge. Cependant il a moins d'affinité pour les acides que l'oxide ferreux, et celui-ci le précipite quand on le mêle, à l'état humide, avec des dissolutions ferriques. Si l'on essaie de précipiter l'oxide d'un sel ferrique au moyen d'un alcali ou d'une terre, on ne l'obtient jamais pur; car, quand la quantité d'alcali est trop faible, il se précipite un soussel, et quand il y en a plus qu'il ne faut pour saturer l'acide, l'oxide ferrique précipité se combine avec une partie de l'alcali en excès. Si l'on opère cette précipitation par l'ammoniaque, on peut en débarrasser l'oxide par la calcination. Ces précipités sont d'un rouge brun foncé, et très-volumineux; en séchant, ils diminuent de volume, et se réduisent en une masse noire, fendillée, dont la cassure est vitreuse. Outre l'alcali, ils contiennent toujours une certaine quantité d'eau, qui se dégage la première pendant la calcination. Si l'on précipite l'oxide d'un sel ferrique au moyen de l'ammoniaque mise en excès, qu'on lave bien le précipité, qu'on le sèche et qu'on le chauffe dans un creuset de platine jusqu'au rouge naissant, de l'eau et de l'ammoniaque se dégagent d'abord; puis, quand la température de l'oxide

commence à passer du rouge obscur au rouge vif, on voit apparaître le même phénomène de lumière qui a déja été décrit à l'article de la zircone et de l'oxide chromeux.

Lorsqu'on fait oxider le fer, peu à peu, dans une grande quantité d'eau, il se forme autour de lui un précipité léger, de couleur orange claire : c'est de l'hydrate ferrique, contenant 14,7 pour cent d'eau, et dans lequel l'oxide ferrique contient deux fois autant d'oxigène que l'eau. On rencontre quelquefois cet hydrate dans la nature, formant un minerai de fer, cristallin et rayonné, de couleur brune foncée, que les minéralogistes allemands appellent brauneisenstein (fer oxidé brun). Sa surface est souvent brillante, vitreuse et presque noire. La rouille sèche et d'un jaune foncé, qui se forme à la surface du fer exposé à l'air humide, est souvent de même nature; mais fréquemmment elle renferme en même temps du carbonate ferreux.

Les fers limoneux ou les ocres sont, comme je l'ai dit plus haut, de semblables hydrates; mais assez souvent ils contiennent une combinaison triple d'oxide ferrique, d'acide silicique et d'eau, qui, en outre, se trouve mêlée avec de l'alumine, de la chaux, du sable et d'autres corps étrangers. On obtient la même combinaison quand on laisse rouiller dans l'eau un alliage de fer et de silicium : il se forme alors un ocre jaune, composé d'oxide ferrique, d'acide silicique et d'eau.

Les usages de l'oxide ferrique sont très-nombreux. On s'en sert en peinture, soit à l'état d'hydrate (ocre), soit à l'état calciné. En Suède, on l'emploie pour peindre en rouge les maisons construites en bois, ce qui préserve le bois.

L'oxide ferrique cristallisé qu'on trouve dans la nature, est si dur, qu'il donne des étincelles par le choc du briquet; on l'use et on le polit, pour l'employer ensuite à polir l'or et l'argent; l'oxide rouge calciné peut servir au même usage, quand il a été trituré et soumis à la lévigation. La manière la plus économique de pré-

parer l'oxide ferrique qu'on destine à cet usage, consiste à griller le sulfure ferrique, jusqu'à ce que tout le soufre soit oxidé et chassé, ce qui exige beaucoup de temps, et vers la fin une forte chaleur. D'après Faraday, on obtient une très-belle poudre à polir, qu'on n'a pas besoin de soumettre à la lévigation, en mêlant une partie de vitriol de fer grillé avec deux à trois parties de sel marin, et chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides ; le résidu est du sulfate sodique mêlé avec de l'oxide ferrique brun foncé. En dissolvant le sulfate dans l'eau, l'oxide reste sous forme de paillettes d'un brun foncé.

Si l'on fait fondre à une douce chaleur un mélange d'oxide ferrique et de terres ou de flux, on obtient un verre qui est d'un rouge de sang, tant qu'il est chaud, mais qui devient, par le refroidissement, jaunâtre, vert, ou d'un vert bouteille foncé, suivant la quantité d'oxide qu'il contient. La couleur du verre vert est due à la présence du fer dans les substances qui servent à sa fabrication. Pendant la fusion, l'oxide ferrique est converti en oxide ferreux qui produit la couleur verte. Quand on opère avec précaution, on peut combiner l'oxide ferrique avec les flux de verre, sans qu'il se décompose; alors le verre est jaunâtre, ou même rouge, après le refroidissement. Voilà pourquoi, dans les verreries, on augmente la transparence du verre, en ajoutant au mélange du suroxide manganique, qui convertit l'oxide ferreux en oxide ferrique, en passant lui-même à l'état d'oxide manganeux, de sorte que les deux oxides se trouvent alors dans l'état convenable pour colorer le verre le moins possible. Un verre entièrement saturé d'oxide ferrique est, après le refroidissement, d'une belle teinte rouge; on s'en sert dans la peinture sur verre, à laquelle il fournit la principale couleur rouge. C'est à la présence de l'oxide ferrique dans nos argiles, que les briques doivent leur couleur rouge, et plus une argile renferme d'oxide ferrique, plus aussi elle est vitrifiable; voilà pourquoi les briques sont d'autant plus estimées, qu'elles sont moins rouges après avoir été cuites.

L'oxide ferrique est composé de 69,34 parties de fer, et de 30,66 d'oxigène, et 100 parties du premier y sont combinées avec 44,21 d'oxigène, ou une fois et demie autant que dans l'oxide ferreux.

Quelques chimistes admettent un troisième oxide de fer, intermédiaire entre les deux précédens : c'est celui qui constitue nos minerais de fer ordinaires, et que l'on trouve souvent cristallisé en octaëdres réguliers ; on en a rencontré, surtout à Fahlun, qui étaient remarquables par leur régularité et leur grosseur. Si l'on met digérer cet oxide dans un flacon bouché avec moins d'acide hydrochlorique qu'il n'en exige pour se dissoudre, de l'oxide ferreux se dissout, et il reste de l'oxide ferrique rouge. On est donc fondé à le considérer comme une combinaison d'oxides ferreux et ferrique. Il renferme 28,215 pour cent d'oxigène, ou 100 parties de métal y sont combinées avec 39,29 parties d'oxigène ; ce qui n'est point dans des proportions vraisemblables avec les quantités d'oxigène, contenues dans l'oxide ferreux et dans l'oxide ferrique, dans le cas où l'on considère cet oxide intermédiaire comme un degré particulier d'oxidation ; tandis que quand on le regarde comme une combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux, ces nombres coïncident exactement avec un rapport tel, que l'oxide ferrique renferme trois fois plus d'oxigène que l'oxide ferreux. D'après cela, il est formé de 69 parties d'oxide ferrique et 31 d'oxide ferreux. Nous donnons à cette combinaison le nom d'oxide ferrosoferrique : elle se forme souvent aussi par la voie humide ; alors les deux oxides se saturent, et se maintiennent ainsi à ce degré d'oxidation. Quelques sels ferreux, surtout l'arséniate et le phosphate ferreux, s'oxident avec beaucoup de facilité, jusqu'à ce que la base ait passé à l'état d'oxide ferrosoferrique : la couleur de l'arséniate devient alors verte, et celle du phosphate bleue. Si dans cet état on verse dessus de la potasse caustique, on obtient un oxide noir, qui est de l'oxide ferroso-ferrique. On prépare aussi cette combinaison pour les usages de la pharmacie, en mêlant de la limaille de fer avec assez d'eau pour la

bien humecter; on laisse alors la masse dans un vase ouvert, où elle ne tarde pas à développer de la chaleur, qui cependant ne s'élève pas, suivant Guibourt, au-delà de + 49 degrés. Le fer, passant à l'état d'oxide ferreux, dégage une petite quantité de gaz hydrogène, et le reste du métal s'oxide aux dépens de l'air. Les pharmaciens ont donné à cette préparation le nom d'*ethiops martial*. Souvent elle contient, outre l'oxide ferroso-ferrique, une quantité considérable d'hydrate ferrique.

Une autre combinaison des deux oxides se forme, quand on expose pendant long-temps de gros morceaux de fer métallique à la chaleur nécessaire pour déterminer l'oxidation du fer. L'oxide ainsi obtenu est généralement connu sous le nom de *batitures de fer*. Il se forme particulièrement sur des morceaux de fer qu'on réduit en plaques, et que l'on fait rougir pendant long-temps avant de les laminer : on les frappe à coups de marteau, pour en détacher la croûte d'oxide avant cette opération. J'ai eu occasion d'examiner un de ces morceaux de fer, qui avait été pendant vingt-quatre heures dans le fourneau ; il était couvert d'une croûte épaisse d'une ligne et demie, sur la tranche de laquelle on pouvait voir que la masse était partagée en deux couches distinctes. La couche interne était foncée en couleur, bulleuse, sans beaucoup d'éclat, et légèrement attirable à l'aimant; la couche externe présentait sur le devant une légère couche d'oxide ferrique, qui donnait une trace rouge; sa cassure était dense, brillante et d'un gris de fer; elle était dure, tenace et plus attirable à l'aimant que la première. Mosander, en examinant ces deux différentes couches, a trouvé que l'interne est composée de 72,92 parties d'oxide ferreux, et 27,08 d'oxide ferrique, proportion telle que le premier contient deux fois autant d'oxigène que le second. Quant à l'externe, Mosander l'a trouvée composée de 64,23 parties d'oxide ferreux, et 35,77 d'oxide ferrique. Mais, en analysant, chacune à part, la moitié extérieure, et celle intérieure de la couche externe, il a reconnu que la quantité d'oxide ferrique diminuait de dehors en dedans, et que

par conséquent cette couche n'était pas composée d'une masse homogène, tandis que la couche interne l'était. Berthier, ayant analysé ces couches, non pas séparément, mais ensemble, et s'étant servi à cet effet de croûtes d'oxide beaucoup plus minces que celles dont Mosander avait fait l'analyse, trouva, dans ses expériences, de 34 à 36 pour cent d'oxide ferrique : d'où il conclut que cette masse constituait un nouveau degré d'oxidation du fer, dans laquelle le métal se trouve combiné avec une quantité d'oxigène, qui est à l'oxigène contenu dans l'oxide ferreux, comme 7 : 6. En admettant l'existence de cet oxide, et en regardant l'oxide ferroso-ferrique comme un degré particulier d'oxidation, le fer se combine avec l'oxigène dans les proportions de 6, 7, 8 et 9. Berthier cite comme un argument favorable à son opinion que, quand on réduit l'oxide ferrique sans flux dans un creuset de charbon, on obtient une masse cohérente qui, à l'extérieur, c'est-à-dire dans les points où elle touche immédiatement au charbon, consiste en fer aciéré, tandis qu'à l'intérieur elle se compose du même oxide qui se forme sur les plaques de fer. Cependant il est probable que, dans ce cas comme sur les plaques de fer, la partie la plus rapprochée du fer est une combinaison plus riche en oxide ferreux, et l'on pourrait admettre que le tout résulte de la même combinaison que celle qui constitue la couche la plus intérieure sur les plaques dont j'ai parlé plus haut. Du reste, on aurait grand tort de regarder comme une masse homogène, et d'une composition uniforme sur tous les points, une combinaison qui se produit dans des circonstances telles qu'elle reçoit l'un de ses élémens par une de ses faces, le second par l'autre. La séparation en deux couches distinctes semble parler en faveur de l'homogénéité de chaque couche; mais il est possible qu'elle n'ait lieu que pendant le refroidissement, par suite du retrait inégal des parties extérieures et intérieures. Quoi qu'il en soit, il ne peut, dans aucun cas, être exact de regarder ces combinaisons comme des degrés particuliers d'oxidation, puisqu'on trouve dans le règne minéral des

cristaux d'oxide ferroso-ferrique, dans lesquels l'oxide ferreux est remplacé, tantôt par de l'oxide zincique, tantôt par de l'oxide manganeux, et d'autres dans lesquels l'oxide ferrique est remplacé par l'oxide chromeux, sans que la forme cristalline en éprouve la moindre altération, par la même cause dont j'ai déja parlé, en citant l'expérience de Mitscherlich, d'après laquelle l'acide phosphorique peut remplacer l'acide arsenique dans une combinaison cristallisée, sans que pour cela il y ait changement dans la forme.

Sulfures de fer. L'affinité du fer pour le soufre est très-grande. Si l'on donne une chaude suante à une barre de fer, qu'on la retire du feu, quand elle commence à lancer des étincelles, et qu'on la saupoudre de soufre, le fer se liquéfie, et il en dégoutte de grosses gouttes de sulfure de fer liquide. Si l'on place un morceau de soufre en canon, rond, ovale ou carré, sur une barre de fer, chauffée au même degré que la précédente, il la traverse en peu de secondes, et le trou a exactement la forme du morceau de soufre. Sur l'acier, l'effet est encore plus rapide; mais, par ce moyen, la fonte ne peut être ni percée, ni combinée avec du soufre, et ce dernier se volatilise complètement.

On connaît au fer cinq degrés de sulfuration.

1° *Sous-sulfure ferreux.* D'après les expériences d'Arfvedson, on l'obtient quand on calcine le sous-sulfate ferrique dans un courant de gaz hydrogène. Il se dégage de l'eau et de l'acide sulfureux, et il reste une poudre d'un gris noir, qui, frottée avec un corps dur, donne une trace métallique grise. Ce sulfure est composé de 93,10 parties de métal, et 6,90 de soufre, ou de 100 du premier, et de 7,412 du second. Il se dissout facilement dans les acides aux dépens de l'eau, en dégageant un mélange gazeux composé de 7 parties de gaz hydrogène, et d'une partie de gaz sulfide hydrique.

2° *Sous-sulfure ferrique.* Il a été également découvert par Arfvedson. On l'obtient, en remplaçant, dans l'opération précédente, le sous-sulfate ferrique par le

sulfate ferreux anhydre : il se forme de l'acide sulfureux et de l'eau, et le sulfure reste à l'état pulvérulent. A l'extérieur, il ressemble parfaitement au sous-sulfure ferreux ; on le rencontre dans divers produits des mines, que l'on obtient principalement pendant l'extraction de l'argent. Il est composé de 77,13 parties de fer, et 22,87 de soufre, ou de 100 parties du premier, et de 29,648 du second. Il se dissout dans les acides en dégageant un mélange d'une partie de gaz hydrogène et d'une de sulfide hydrique.

Lorsqu'on fait passer du gaz sulfide hydrique sur l'un de ces deux sous-sulfures, chauffé au rouge, il en absorbe le soufre, et passe au même degré de sulfuration que celui contenu dans la pyrite magnétique naturelle.

3° *Sulfure ferreux.* Le meilleur moyen d'obtenir ce sulfure consiste à chauffer en vase clos un mélange de soufre et de lames de fer minces et coupées en morceaux. Quand la température commence à s'élever au rouge blanc, le fer brûle dans le soufre gazeux, et se couvre d'une croûte de sulfure ferreux. On maintient la masse à la chaleur rouge, jusqu'à ce que tout le soufre excédant soit distillé. En retirant du vase refroidi les morceaux de fer, et en les ployant, le sulfure s'en détache ; il est doué de l'éclat métallique; sa cassure est jaunâtre, et il donne une poudre jaunâtre; il est attirable à l'aimant. Sa composition est telle, que quand on le dissout dans les acides, il ne laisse point de soufre pour résidu, et que le gaz sulfide hydrique, qui se dégage, est complètement absorbé par la potasse caustique. Le soufre et le fer s'y trouvent donc dans la même proportion que dans le sulfate ferreux. Si, pendant la préparation du sulfure ferreux, la chaleur est suffisante pour fondre le sulfure à mesure qu'il se forme, l'excès de fer, s'il y en a, est dissous, et l'on obtient, mélangée avec le sulfure ferreux, une combinaison de fer et de soufre à un degré inférieur de sulfuration; lorsqu'on la dissout dans les acides, elle donne beaucoup de gaz hy-

drogène, qui reste quand le sulfide hydrique est absorbé par la potasse. Si, au contraire, il y a excès de soufre, on obtient une combinaison qui donne un résidu de soufre, quand on la dissout dans les acides, et dont je parlerai plus loin. Il résulte de-là que la combinaison parfaitement saturée ne peut être obtenue que par la méthode dont j'ai parlé, parce que la température n'est pas assez élevée pour que le fer se dissolve dans le sulfure, mais suffisante pour qu'il se combine avec tout l'excès de soufre qui pourrait être contenu dans la croûte de sulfure qui l'entoure.

On peut aussi préparer cette combinaison par la voie humide, en précipitant une dissolution d'un sel ferreux par un sulfhydrate. Le précipité est noir. Quand on le recueille sur un filtre, et qu'on le lave, il commence à se dissoudre, dès que la plus grande portion du sulfhydrate mis en excès est filtrée; la liqueur prend alors une couleur verte, quoiqu'elle soit très-peu chargée. Quand on verse du sulfhydrate ammonique dans cette liqueur, le précipité n'est pas dissous; et, s'il s'en était dissous une petite quantité, elle se déposerait en chauffant la liqueur. Si l'on abandonne à l'air le précipité noir encore humide, il prend, après quelques heures, une couleur gris-blanc, parce que le fer s'oxide et que la couleur du soufre devient visible.

Le sulfure ferreux est très-rare dans la nature; et sa présence dans les mines est dangereuse : car, sous l'influence de l'air humide, il se transforme en sulfate ferreux, ce qui élève souvent la température au point de donner lieu à une inflammation. En Angleterre il est arrivé, dans les mines de houille, qu'après une pluie abondante, de grands amas de charbon se sont enflammés, et ont brûlés : aussi a-t-on soin de séparer ce sulfure du charbon, et de le mettre à part. A Kilkerran en Ayrshire, une couche de charbon de terre prit ainsi feu, il y a plus de soixante-dix ans. A Jonhston, près de Paisley, une couche très-puissante de charbon de terre prit feu et brûla avec une violence extrême; une partie qui

avait une étendue de 100 toises, était en pleine incandescence, et la flamme s'élevait à cent pieds au-dessus de l'ouverture de la mine; mais on parvint à éteindre le feu, en remplisant la mine d'eau.

Il est moins rare de trouver le sulfure ferreux mêlé avec le persulfure de fer, par exemple, dans une partie de rognons de pyrites de fer. Celles-ci ont alors la propriété de se gonfler avec le temps, et de former une efflorescence saline, composée de sulfate ferreux, mêlée avec du sulfure de fer en poudre plus ou moins fine.

Quelquefois on rencontre cette combinaison à l'état cristallin dans l'eau chargée de vitriol de fer : elle est alors le résultat de l'influence réductive des matières organiques en putréfaction; mais il faut un assez long espace de temps pour sa production, et souvent elle contient une assez grande quantité de sulfure de fer à un plus haut degré de sulfuration.

Le sulfure ferreux est une sulfobase. D'après Berthier, il se dissout, par la fusion, dans deux fois son poids de carbonate sodique. La masse solidifiée est noire, cristalline et magnétique. Il serait intéressant d'examiner quel changement les deux composés y ont subi.

Ce sulfure est composé de 62,77 parties de fer, et 37,23 de soufre, ou 100 parties de fer y sont combinées avec 59,47 de soufre.

Le règne minéral nous offre une combinaison de sulfure ferreux et de sulfure de cuivre; on l'appelle *cuivre panaché* (buntkupfererz). Le cuivre y est combiné avec deux fois autant de soufre que le fer.

4° *Sulfure ferrique*. On peut le préparer par la voie humide, en versant goutte à goutte une dissolution neutre de sulfate ferrique dans une dissolution d'un sulfhydrate. Il se présente sous forme d'un précipité noir, qui se décompose en séchant à l'air. On ne l'obtient pas quand on verse le sulfhydrate dans la dissolution de fer, dont l'oxide ferrique se réduit à l'état d'oxide ferreux, pendant qu'il se précipite du soufre.

Ce sulfure peut aussi être préparé par la voie sèche, en exposant de l'oxide ferrique, chauffé tout au plus jusqu'à 100 degrés, à un courant de gaz sulfide hydrique: il se forme alors de l'eau. L'opération marche avec beaucoup de lenteur, et on la continue jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'eau. Si, pendant l'expérience, on élève la température, le gaz sulfide hydrique est décomposé par le fer, il se dégage du gaz hydrogène, et l'on obtient du persulfure de fer.

On obtient aussi du sulfure ferrique, en faisant passer à la température ordinaire un courant de gaz sulfide hydrique sur de l'hydrate ferrique artificiel, bien sec; la masse s'échauffe doucement, et il se dégage de l'eau. Si l'hydrate dont on se sert est humide, la décomposition marche avec beaucoup de rapidité, et sans élévation sensible de température. Il faut alors sécher le sulfure dans le vide; car à l'air il se convertit très-rapidement en un mélange d'oxide ferrique et de soufre. Mais une fois qu'il est bien sec, il se conserve à l'air sans altération.

Ce sulfure a une couleur grise, tirant un peu sur le jaune; mais il n'est ni aussi jaune, ni aussi brillant que la pyrite ordinaire. Chauffé doucement dans le vide, il acquiert plus d'éclat et une couleur plus jaune. Il n'est pas attiré par l'aimant. Au rouge naissant il se décompose, abandonne $\frac{2}{9}$ de son soufre et se convertit en pyrite magnétique. Il se dissout dans les acides sulfurique et hydrochlorique étendus, en dégageant du gaz sulfide hydrique, et laissant pour résidu du persulfure de fer, qui conserve la forme des morceaux qu'on a soumis à l'expérience, mais qui, à l'état humide, est tellement divisé, qu'il n'oppose aucune résistance, lorsqu'on l'étend avec le doigt sur la peau. Par le lavage et la dessiccation, il acquiert de la solidité et de la cohérence.

Ce sulfure est une sulfobase; il correspond par ses propriétés au sulfure susstanneux et au sulfure de cobalt, et, par sa composition, à ce dernier. Le fer y est combiné avec une fois et demie autant de soufre que

dans le sulfure précédent, et sa composition est proportionnelle à celle de l'oxide ferrique. Il est formé de 52,92 parties de fer, et de 47,08 de soufre, ou de 100 parties du premier, et de 88,97 du second. Quand les deux élémens se combinent avec autant d'oxigène qu'ils peuvent en absorber, on obtient du sulfate ferrique.

On trouve ce sulfure dans le règne minéral, combiné avec le sulfure cuivreux, et formant alors ce qu'on appelle pyrite cuivreuse. Dans ce composé le fer est combiné avec trois fois autant de soufre que le cuivre.

5° *Persulfure de fer.* Si l'on mêle du sulfure de fer préparé par la voie sèche, avec la moitié de son poids de soufre, qu'on triture bien le mélange, et qu'on distille le soufre à une température qui ne doit cependant pas s'élever jusqu'au rouge, le fer se combine avec une fois autant de soufre qu'il en contenait, et forme une poudre volumineuse, d'un aspect métallique, d'une couleur jaunâtre foncée, qui n'est plus attirée par l'aimant, et sur laquelle l'acide sulfurique ou hydrochlorique n'exercent aucune action.

On obtient aussi ce sulfure, en exposant l'oxide ou l'hydrate ferrique, dans un courant de gaz sulfide hydrique à une chaleur qui doit s'élever au-delà de 100 degrés, sans atteindre le rouge cerise. Au premier moment de l'action que le gaz exerce sur l'oxide, il se forme de l'acide sulfureux et de l'eau; et comme le gaz acide sulfureux décompose une portion de gaz sulfide hydrique, l'eau qui passe est chargée de soufre, qui la rend laiteuse. De-là vient qu'il se forme d'abord un des degrés inférieurs de sulfuration, mais qui se combine ensuite, aux dépens du gaz, avec plus de soufre, et donne ainsi naissance à un dégagement de gaz hydrogène. L'opération est terminée, quand la masse n'augmente plus de poids. Si l'on prend pour cette expérience des cristaux naturels de carbonate ferreux, d'oxide ferroso-ferrique, d'oxide ou d'hydrate ferrique, ils se décomposent sans perdre leur forme, et l'on obtient du sulfure de fer sous une forme cristalline étrangère, qui a l'éclat

du cristal naturel, et qui conserve en partie ses clivages, quand le cristal a des gerçures naturelles, sans toutefois être fendu totalement. Ce cas se présente aussi dans la nature, et on trouve quelquefois des combinaisons cristallines qui se sont converties en d'autres combinaisons, tout en conservant leur forme; ce phénomène est appelé *épigénie*. Ainsi on trouve très-fréquemment du sulfure de fer transformé en oxide ferrique, qui a conservé la forme du sulfure. Ces cristaux sont aurifères, et l'on présume que c'est une action électro-chimique quelconque exercée par l'or, qui a produit ce changement, dont il est néanmoins difficile de se rendre compte, en ce qui concerne la soustraction du soufre. Quelque chose d'analogue a lieu pour le persulfure de fer préparé, comme je viens de le dire; c'est-à-dire que si l'on interrompt l'opération avant que tout le sulfure soit transformé en persulfure, de sorte qu'il reste encore une petite quantité d'un degré inférieur de sulfuration, le sulfure de fer exposé à l'air, surtout humide, se couvre en moins de quarante-huit heures d'une végétation blanche de cristaux salins, qui sont du sulfate ferreux; cette oxidation continue jusqu'à ce que tout ce qui n'était pas complètement saturé de soufre, soit arrivé au plus haut degré de sulfuration. Cette action rapide, qui ne s'exerce que quand la quantité de persulfure est considérable, mais qui n'a pas lieu quand cette quantité est très-faible, paraît être le résultat de la forte relation électronégative, qui existe entre le persulfure de fer et le degré inférieur de sulfuration. La propriété de s'effleurir que possède la combinaison qu'on trouve dans la nature, dépend, sans aucun doute, d'une cause tout-à-fait semblable.

Le persulfure de fer est très-répandu dans le règne minéral: on l'appelle *pyrite jaune;* il est tantôt pur, tantôt combiné avec d'autres sulfures. A l'état de pureté, il affecte différentes formes cristallines, dont on peut ramener quelques-unes au cube ou à l'octaëdre régulier, tandis que d'autres ne peuvent être dérivées que d'une pyramide droite à quatre faces. Les premiers cristaux

ont une couleur jaune, de l'éclat métallique, et une dureté telle qu'ils donnent des étincelles sous le choc du briquet. Leur pesanteur spécifique a été trouvée de 4,981 dans l'état de pureté; les autres ont une couleur blanche, ce qui leur a valu le nom de *pyrite blanche*. Ils sont plus durs que les premiers, mais leur composition est la même.

Le persulfure de fer n'est soluble dans aucun acide autre que l'acide nitrique et l'eau régale; soumis à l'action de la chaleur rouge, il est détruit, et laisse du peroxide de fer rouge. Chauffé en vase clos, il est décomposé à la chaleur rouge : une partie du soufre distille, tandis que l'autre produit avec le fer le sulfure suivant. Le persulfure de fer est formé de 100 parties de métal, et de 118,62 de soufre, ou de 45,74 parties du premier, et 54,26 du second.

Dans les cinq degrés de sulfuration du fer, les quantités de soufre sont entre elles, comme les nombres 1, 4, 8, 12 et 16, ou $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$ et 2.

Enfin la nature nous offre encore, quoique plus rarement, une autre sorte de sulfure de fer, qui a une couleur plus foncée, et une texture cristalline indéterminée ; elle est attirable à l'aimant, et porte pour cette raison le nom de pyrite magnétique. Pendant longtemps on a cru que sa composition était identique avec celle du sulfure ferreux ; enfin Stromeyer fit voir qu'en le dissolvant dans les acides, il laisse du soufre, et que 100 parties de fer y sont combinées avec 68 de soufre. En outre, Stromeyer trouva que, quand on distille dans une cornue du sulfure de fer ordinaire jusqu'au rouge cerise, et jusqu'à ce que tout le soufre soit chassé, ou qu'on fait fondre du fer avec un excès de soufre, à une température suffisante pour chasser cet excès, on obtient toujours la même combinaison de 100 parties de fer, et de 68 de soufre. Si l'on compare ces nombres à ceux qui indiquent la composition des autres sulfures, on trouve qu'ils ne sont pas avec eux dans les rapports simples ordinaires. Mais si l'on calcule la composition

de ce sulfure, en supposant qu'il pourrait résulter de la combinaison de deux autres sulfures, on arrive à une combinaison dans laquelle le persulfure de fer est uni à une quantité de sulfure ferreux, contenant trois fois plus de soufre que lui. C'est cette combinaison qui se forme presque toujours, quand on prépare du sulfure de fer.

On peut obtenir ce sulfure par plusieurs procédés différens, et les chimistes s'en servent très-fréquemment pour préparer du gaz sulfide hydrique.

1° On mêle intimement un peu d'oxide ferrique, par exemple, des battitures en poudre fine, avec du soufre, et on chauffe le mélange dans un vase à l'abri du contact de l'air ; il se dégage du gaz acide sulfureux, et il reste du sulfure de fer.

2° On chauffe une barre de fer devant le soufflet d'une forge, jusqu'au point où on pourrait la braser, et où elle lance des étincelles ; alors on la retire du feu, et on la frotte avec du soufre au-dessus d'un vase plein d'eau. Le sulfure de fer fondu coule alors dans le vase, où il se refroidit, après quoi on le sépare du soufre fondu, qui a coulé en même temps que lui.

3° On chauffe une barre de fer jusqu'au rouge blanc, et on introduit l'extrémité rouge dans un creuset, dans lequel on a mis du soufre. Le fer brûle dans la vapeur de soufre, dont le creuset se remplit, et le sulfure de fer coule au fond. Dès qu'il ne se forme plus de sulfure, on chauffe de nouveau la barre, et on remet du soufre dans le creuset ; on continue ainsi jusqu'à ce que le creuset soit plein de sulfure. Cette méthode que Gahn a employée le premier, est celle qui donne du sulfure de fer avec le plus de facilité et le moins de frais. Comme les creusets d'argile crèvent ordinairement pendant l'opération, il est préférable de se servir d'un vase en fonte.

4° On chauffe de la tournure de fer dans un creuset de Hesse, jusqu'au rouge vif, puis on y ajoute du

soufre en quantité suffisante. Le fer s'enflamme, et toute la masse entre en fusion.

Il est probable que le persulfure de fer et le sulfure ferreux se combinent encore en d'autres proportions que celles dont il a été question. Stromeyer a fait l'analyse d'un sulfure de fer naturel, qui contenait 44 pour cent de soufre. Ce nombre s'accorde avec une proportion telle que les deux sulfures renferment la même quantité de soufre.

Il est à présumer qu'en précipitant le fer de ses dissolutions par le sulfure de potassium, on peut l'obtenir combiné avec des quantités de soufre plus grandes encore que celle qui entre dans la composition du persulfure; mais ces combinaisons n'ont point été examinées.

Il est difficile de décider si la dissolution du sulfure de fer dans le fer liquide, a des limites déterminées ou non. Il paraît que ces substances s'unissent par la fusion, en toutes proportions, comme un métal s'allie à un autre. Une très-petite quantité de soufre que l'on met, à une haute température, en contact avec le fer le plus ductile, détruit, à la chaleur rouge, la ductilité du métal, et le rend cassant à chaud. Il faut même si peu de soufre, pour rendre le fer cassant, qu'on ne parvient souvent à découvrir sa présence que par une analyse chimique très-exacte (1).

Le fer et le soufre agissent l'un sur l'autre, déja à la température ordinaire de l'air, quand en même temps on les met en contact avec de l'eau. De-là résulte, lorsqu'on opère en vases clos, un mélange de sulfure de fer et de sulfate ferreux. A l'air libre, ces deux corps absorbent de l'oxigène et passent à l'état de sulfate. Un gros de

(1) Quand on plonge dans l'eau du fer cassant à chaud, qu'on a d'abord chauffé jusqu'au rouge, les vapeurs qui se forment ont l'odeur du gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on verse de l'eau sur des scories de fer cru, contenant du soufre, elles répandent aussi une forte odeur de gaz sulfide hydrique, ce qui permet aux ouvriers de reconnaître ce défaut.

soufre et deux gros de limaille de fer, dont on fait avec de l'eau une pâte épaisse, et que l'on place dans une soucoupe sous une cloche contenant une pinte et demie d'air, absorbent tout l'oxigène, et laissent le nitrogène. C'est de cette manière que Scheele commença ses essais intéressans sur la composition de l'air atmosphérique. Si l'on fait, avec de la limaille de fer, moitié autant de soufre et de l'eau, une pâte épaisse, du poids de plusieurs livres, la masse commence à s'échauffer au bout de quelques heures, et finit par devenir si chaude, qu'elle s'enflamme. Si l'on opère sur une quantité plus considérable, par exemple sur 50 à 100 livres, qu'on l'enfouisse dans la terre, et qu'ensuite on tasse un peu le terrain, au bout de quelque temps la masse, devenue rouge, fait sauter la terre. On a cherché à imiter ainsi les volcans. Cette action réciproque entre le soufre et le fer dépend de l'affinité qu'ils ont pour l'oxigène, et de l'affinité qu'a l'acide qui prend naissance, pour l'oxide ferreux qui se forme en même temps. Pendant long-temps on s'est appuyé sur cette expérience, pour jeter quelque jour sur l'origine des éruptions volcaniques; mais les produits des feux souterrains montrent assez qu'ils proviennent d'une autre cause (1).

Le sulfure de fer qu'on rencontre ordinairement dans le règne minéral, n'est pas sujet à ce changement, parce qu'il contient tant de soufre, que si celui-ci passait à l'état d'acide, la quantité d'acide sulfurique serait double de celle qu'il faudrait pour saturer l'oxide ferreux produit; s'il était doué de la propriété de décomposer l'eau sous l'influence des acides, et de se dissoudre dans

(1) Je ne dois pas passer sous silence l'hypothèse hardie de Davy, que les parties intérieures de la terre sont peut-être des combinaisons des radicaux des terres avec le soufre, le fer et d'autres métaux qui, lorsqu'elles se trouvent en contact avec de l'eau, s'oxident à ses dépens, produisent les tremblemens de terre et les volcans, et qui, fondues par la chaleur qui résulte de leur oxidation, donnent naissance à la lave et aux autres produits volcaniques.

ces derniers, il fournirait une fois plus de soufre que le gaz hydrogène ne pourrait en absorber. Cette circonstance fait que le persulfure de fer n'est attaqué, ni par les acides (l'acide nitrique et l'eau régale exceptés), ni par l'air, ni par l'eau. Il paraît que, dans ce cas, le soufre qui serait mis en liberté, s'oppose à ce que la décomposition ait lieu.

Avant de quitter les sulfures de fer, je vais dire quelques mots d'une combinaison dont la composition n'est pas encore bien connue. Si l'on fait fondre un mélange d'oxide ferrique et de soufre dans une cornue de verre, sans élever la chaleur jusqu'au rouge, mais en chauffant assez pour que le soufre en excès soit distillé, il se dégage du gaz acide sulfureux, et il reste une poudre foncée d'un brun châtain. Cette poudre est fortement attirée par l'aimant, prend feu à une chaleur modérée, brûle comme de l'amadou, et se dissout avec lenteur dans les acides, en donnant naissance à un sel ferreux, sans qu'il se dégage de gaz sulfide hydrique. Cette combinaison se forme également quand on fait chauffer de la pyrite jaune, en poudre grossière, dans des vases mal fermés, de manière à chasser le soufre; la masse calcinée se combine, pendant le refroidissement, avec de l'oxigène, et conserve très-peu de tendance à se dissoudre dans les acides, avec dégagement de gaz sulfide hydrique.

Phosphure de fer. Le fer se combine facilement avec le phosphore, quand on fait fondre un mélange d'acide phosphorique, de charbon en poudre et de limaille de fer. La combinaison est douée de l'éclat métallique; elle est d'un blanc grisâtre, cassante et assez fusible. Pour l'avoir à un degré déterminé de combinaison, on mêle du phosphate ferreux avec un quart de son poids de charbon en poudre (1). On introduit le mélange

(1) Dans cette expérience, il faut employer un excès de phosphate; car si le charbon était prédominant, il chasserait une partie du phosphore, et on obtiendrait un mélange de fonte et de

dans un creuset, et on le chauffe dans un fourneau à vent. On obtient un culot métallique fondu, qui a la couleur et l'éclat du fer. Il est cassant et facile à réduire en poudre ; sa cassure est grenue, et d'une couleur un peu plus foncée que celle de l'acier. Il n'est point magnétique, et, quelque fine que soit sa poudre, l'aimant ne l'attire pas; ce phosphure n'est dissous ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide hydrochlorique, et il ne se dissout que difficilement dans l'acide nitrique concentré et dans l'eau régale. Chauffé au chalumeau, il entre aisément en fusion, et retient très-long-temps son phosphore, même au feu d'oxidation. Il est formé de 77 parties de fer, et 23 parties de phosphore. Le métal y est combiné avec la moitié du phosphore qui serait nécessaire pour former avec l'oxide ferreux un phosphate neutre ; par conséquent la chaleur volatilise, pendant sa formation, la moitié juste du phosphore qui était contenu dans le sel. Il serait intéressant de rechercher si l'on obtiendrait un plus haut degré de combinaison du fer avec le phosphore, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du phosphate ferreux neutre, préalablement chauffé jusqu'au rouge naissant.

Une petite quantité de phosphure de fer qui se trouve dissoute dans une grande quantité de fer métallique, diminue à la température ordinaire la ténacité de ce dernier, et fait qu'il casse facilement à cette température, quoiqu'il soit, à la chaleur rouge, aussi ductile que du fer de bonne qualité. Tous les minerais de fer, qui contiennent du phosphate calcique, et surtout un phosphate de fer, donnent une fonte qui contient du phosphore, et qui peut être employée à la fabrication d'objets coulés, mais qui est impropre à la préparation du fer en barres. Quand on fait dissoudre dans les acides un pareil fer cassant à froid, le phosphore passe à l'état d'acide phosphori-

---

phosphure de fer; en traitant ce mélange par l'acide hydrochlorique, la fonte est dissoute, tandis que le phosphure de fer reste sous forme d'une poudre métallique.

que ; si l'on sature l'acide libre qui se trouve dans la dissolution, soit par un alcali, soit par de l'oxide ferreux, et qu'on laisse la liqueur exposée à l'air pendant quelque temps, il se précipite une poudre blanche, qui est du phosphate ferrique. Bergman, qui fit le premier cette remarque, ayant trouvé que la poudre blanche pouvait être réduite par le charbon en une masse métallique d'un gris d'acier, la considéra comme un métal particulier, auquel il donna le nom de *sidérum ;* mais Klaproth a fait voir que ce métal contient du fer et du phosphore, et Scheele a prouvé que la poudre blanche est du phosphate ferrique.

Carbure de fer. Le fer a beaucoup d'affinité pour le carbone ; mais les différentes proportions dans lesquelles il peut se combiner avec lui, ne sont pas bien déterminées. Autrefois on regardait la plombagine comme un surcarbure de fer. J'ai déja dit, en parlant du charbon, que cette substance n'est que du carbone sous une forme particulière, qui contient accidentellement du fer, mais dans laquelle ce métal n'entre jamais comme corps essentiel à son existence. Les plus hauts degrés de carburation du fer s'obtiennent, en soumettant des sels de fer à acides végétaux, dans des vases clos, à la distillation sèche; alors il ne reste à la fin que du fer et du carbone combinés ensemble. Mais jusqu'à présent ces combinaisons n'ont pas été soumises à un examen spécial, parce qu'on les a regardées comme de simples mélanges de carbone et d'oxide ferreux. Les seules qui aient attiré l'attention des chimistes sont celles qui se forment quand on décompose, par la distillation sèche, à une température assez élevée, les doubles cyanures anhydres de fer et d'un autre métal ; il se dégage alors du gaz nitrogène, et le carbone reste en combinaison avec ces métaux. Les cyanures doubles des radicaux des alcalis fixes ne sont pas sensiblement altérés par la chaleur qui suffit pour fondre le verre ; mais ceux des radicaux des terres alcalines sont décomposés de telle manière que le cyanure de fer abandonne son nitrogène, et qu'il se

produit du carbure de fer. Si l'on ajoute de l'eau à la masse calcinée, le cyanure du radical de la terre se dissout, tandis que le carbure reste sous forme d'une poudre noire. Le meilleur moyen pour obtenir cette combinaison à l'état de pureté, consiste à distiller dans une cornue du cyanure ferreux et ammonique. Il passe d'abord en même temps que l'eau du cyanure ammonique, puis il se dégage du gaz nitrogène. Si, vers la fin de l'opération, on fait rougir le carbure de fer restant, il prend feu et paraît brûler, pendant un instant, comme dans du gaz oxigène; mais ce phénomène disparaît rapidement. Si une partie du cyanure de fer avait échappé à la décomposition, elle se décompose pendant cette élévation rapide de température, et du gaz nitrogène se dégage avec violence. Ce phénomène de lumière a la plus grande analogie avec celui qu'on observe, quand on chauffe l'hydrate ferrique. Le carbure de fer ainsi obtenu est une poudre noire, sans consistance, qui s'enflamme à une température peu élevée, et brûle comme de l'amadou, en laissant un poids d'oxide ferrique égal au sien. Sa composition est telle que si le fer se transformait en oxide ferreux, et le carbone en acide carbonique, ce dernier absorberait quatre fois autant d'oxigène que le premier (quadricarbure). En chauffant de même du bleu de Prusse pur, dans des appareils distillatoires, on obtient de l'eau, un peu de cyanure ammonique et beaucoup de carbonate ammonique, et il reste dans la cornue du carbure de fer, qui produit un phénomène de lumière semblable à celui dont nous venons de parler. Dans ce carbure le charbon absorbe trois fois autant d'oxigène que le fer (tricarbure), et 100 parties, après avoir subi la combustion, qui s'opère tout aussi facilement que celle du précédent, laissent 108,28 parties d'oxide ferrique rouge. On ne connaît point de méthode pour préparer un carbure de fer dans lequel le carbone et le fer soient réunis dans les mêmes proportions que dans le carbonate ferreux.

Les différentes espèces de fonte et d'acier nous offrent

des exemples de combinaisons du fer avec le carbone à des degrés de carbonisation inférieurs aux précédens.

La *fonte* est, comme je l'ai déja dit, le premier produit qui résulte de la fusion des minerais de fer. Il y a autant d'espèces de fonte qu'il peut se trouver de corps étrangers dans les minerais; mais, en général, on en distingue trois principales :

1° *Fonte noire.* Elle a une couleur foncée, est un peu molle, et prend l'empreinte du marteau. Elle est cassante, et sa cassure, à gros grains, laisse apercevoir distinctement des grains de plombagine qui s'y trouvent mêlés. Elle est plus fusible que les autres sortes de fonte, et quand elle est refroidie lentement, il se dépose de la plombagine à sa surface. C'est elle qui contient la plus grande proportion de carbone, et on l'obtient quelquefois dans les hauts fourneaux, quand on a été obligé d'employer trop de charbon, proportionnellement au minerai.

2° *Fonte grise.* Elle est douée d'une solidité et d'une ténacité considérables. Sa cassure est grenue. On peut la tourner et la forer. On s'en sert pour couler divers objets, et principalement des bouches à feu. Elle provient des minerais de bonne qualité, quand le haut fourneau marche convenablement. Lorsque, par l'emploi d'une trop grande quantité de charbon proportionnellement au minerai, elle commence à se rapprocher de la nature de la fonte noire, on lui donne le nom de *fonte truitée.*

3° *Fonte blanche.* Il y en a deux sortes. L'une provient de minerais manganésifères, qu'on a traités dans le haut fourneau, comme à l'ordinaire; l'autre se forme quand on a employé une proportion de minerai trop grande relativement à la quantité de charbon. Elle est d'un blanc d'argent, cassante, et si dure que le verre en est rayé. Elle ne prend point l'empreinte du marteau. Sa cassure est cristalline, et l'on y trouve quelquefois de très-grandes surfaces cristallisées. Un changement subit de température la fait casser comme du verre.

Presque toutes les espèces de fonte acquièrent plus ou moins les propriétés de la fonte blanche, quand on les refroidit rapidement, et en général la solidification plus ou moins prompte exerce une grande influence sur l'aspect de la fonte. Cela tient à ce que la fonte ne consiste pas en une seule combinaison chimique, mais résulte de plusieurs composés qui sont réunis, par la fusion, en une masse, et qui se séparent par l'effet d'un refroidissement lent, parce que chacun de ces composés se solidifie et cristallise à une époque différente, suivant sa densité et sa cohésion. C'est pour cette raison que la cassure d'une fonte qui s'est refroidie lentement, a un aspect si peu homogène, que les bords diffèrent du milieu, et la partie supérieure de l'inférieure.

Dans ces derniers temps, on a commencé à fabriquer différens objets avec de la fonte, comme des couteaux, des ciseaux, de petits clous, etc., qui d'ordinaire se font en fer forgé ou aciéré, et on a découvert, pour cette fabrication, un moyen de diminuer la dureté de la fonte et de lui enlever ainsi la propriété qu'elle possède de casser comme du verre. C'est ce qu'on appelle *adoucir* la fonte, opération qui consiste à envelopper la pièce coulée d'une matière pulvérulente, à l'y tenir pendant long-temps au rouge, et à la laisser refroidir avec l'enveloppe. On crut d'abord que la fonte se convertissait en fer malléable par la combustion du charbon. C'est Réaumur qui eut cette idée, et Lucas exécuta l'opération, en enveloppant la fonte d'un mélange d'hématite en poudre et de carbonate calcique; mais l'expérience a prouvé que la nature chimique du fer n'est pas changée par cette opération, et qu'on arrive au même résultat, en chauffant la fonte dans du sable, ou dans du charbon en poudre. Le changement que la fonte subit dans ce cas, est donc analogue à celui qu'éprouve l'acier quand on le fait recuire, et le verre quand il est refroidi lentement.

Quand la fonte reste long-temps sous l'eau, elle est

décomposée; l'acide carbonique contenu dans l'eau dissout le fer et l'entraîne: il reste une masse grise, qui ressemble à la plombagine. Lorsqu'on retira de l'eau, il y a quelques années, les canons d'un vaisseau qui avait coulé à fond cinquante ans auparavant, aux environs de Carlscrona, on les trouva au tiers convertis en une pareille masse poreuse; à peine étaient-ils à l'air depuis un quart d'heure, qu'ils commencèrent à s'échauffer tellement, que l'eau qui y restait encore, s'échappa sous forme de vapeur, et qu'il fut impossible d'y toucher. Depuis, Mac Culoch a observé que le corps analogue à la plombagine qui se forme ainsi, présente toujours ce phénomène, et que ce corps s'échauffe presque jusqu'au rouge, en absorbant de l'oxigène. On ne sait pas précisément ce qui se passe dans ce cas.

C'est à Bergman que nous devons les premières notions scientifiques sur la composition de la fonte. Il trouva que plus elle est noire, moins elle dégage d'hydrogène, en se dissolvant dans les acides : d'où il conclut que la fonte était du fer incomplètement réduit, devant contenir en outre du carbone, puisqu'elle laissait de la plombagine pour résidu. Plus tard, on a tiré des expériences de Bergman cette conclusion, que la fonte était une combinaison triple de fer, d'oxigène et de carbone; et quoique d'anciens chimistes eussent cherché à prouver qu'à la température où le fer se forme, une pareille combinaison ne saurait subsister, cette opinion a cependant été adoptée. On a regardé, comme un fait favorable à l'existence d'un pareil composé, le bouillonnement que la fonte paraît éprouver pendant l'affinage, phénomène que nous avons attribué à l'oxidation du carbone contenu dans le fer aux dépens de l'oxigène des scories mêlées avec le métal. Si l'on obtient moins de gaz hydrogène quand on dissout la fonte dans les acides, que quand on y dissout le même poids de fer en barres, cela tient, d'une part, à ce que la fonte contient du carbone, qui diminue d'autant la quantité de fer à dissoudre; et, de l'autre part, à ce que le car-

bone de la fonte se combine avec l'hydrogène; d'où résulte une huile volatile qui suit le gaz hydrogène et se condense dans l'eau du récipient, ainsi que du gaz carbure d'hydrogène, dans lequel le gaz hydrogène est réduit à la moitié du volume qu'il occuperait, s'il était à l'état de gaz hydrogène pur. J'ai analysé avec soin une espèce de fonte manganésifère de Lekebergslag, et je l'ai trouvée composée de 91,53 parties de fer, 4,57 de manganèse et 3,9 de carbone. Il n'y eut donc aucune perte, qu'on aurait pû attribuer à la présence de l'oxigène.

En outre, la fonte renferme toujours un peu de silicium, quelquefois du magnésium, et assez souvent du manganèse, du chrome ou du phosphore. Quand on la dissout dans l'acide hydrochlorique ou sulfurique étendu, il se dégage un gaz hydrogène fétide; si l'on fait passer ce gaz à travers un flacon rempli d'alcool, celui-ci prend la même odeur, et devient laiteux quand ensuite on l'étend d'eau. Ce trouble provient d'une huile volatile qui résulte de la combinaison du carbone contenu dans la fonte avec une proportion déterminée de l'hydrogène et de l'oxigène de l'eau, et qui se dépose en partie sur la paroi intérieure du tube qui conduit le gaz; de sorte que quand on y verse de l'eau, celle-ci coule comme elle ferait sur du verre enduit de graisse. Lorsqu'on dissout la fonte dans l'acide sulfurique étendu, il reste une masse charbonneuse qui, reçue sur un filtre, ressemble à de la graisse, et contient une certaine quantité de l'huile volatile et fétide dont je viens de parler. Cette masse est formée de carbone et d'acide silicique, et quand le fer contenait du phosphore, on en retrouve une partie dans ce résidu, combinée avec du fer. Il est remarquable que l'acide hydrochlorique donne un résidu moins charbonneux et moins d'huile; de sorte que le résidu, au lieu d'être noir, comme celui que laisse l'acide sulfurique, est gris et quelquefois blanc. Si l'on dissout la fonte dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, il se dégage du gaz oxide nitrique et un peu d'acide carbo-

nique, et il se dépose de petites paillettes cristallines, noires, et douées de l'éclat métallique; ces cristaux sont de la plombagine, et se dissolvent dans une nouvelle quantité d'acide. La précipitation de ces paillettes prouve que, dans la masse de fonte qui est à l'état de fusion, il se sépare, pendant la solidification, une combinaison cristallisée de carbone et de fer, qui se trouve probablement dissoute et répartie uniformément dans la masse, tant que la température de celle-ci est élevée. Ce composé ayant été complètement dissous, il reste une poudre d'un brun foncé, soluble en petite quantité dans l'eau bouillante, qu'elle colore en brun jaunâtre, et d'où elle se précipite par le refroidissement. Elle est insoluble dans les acides, mais elle est dissoute par les alcalis caustiques, et forme avec eux une liqueur opaque, de couleur brune presque noire, et d'où les acides la précipitent, sans qu'elle soit altérée. Séchée et allumée sur un point, elle brûle comme de l'amadou, et donne une cendre rougeâtre. En un mot, cette poudre a tous les caractères de la *matière extractive* qui se rencontre dans la terre végétale, et qui est une des dernières substances dans lesquelles se résolvent les corps organiques pendant la putréfaction. Il est remarquable que quand la fonte contient du magnésium, on n'en rencontre presque pas dans la dissolution, et que la plus grande portion entre, comme partie constituante, dans cette matière végétale artificielle; en calcinant cette dernière, et traitant les cendres par un acide, la magnésie se dissout. Il est évident que ce corps se forme, soit aux dépens du carbone contenu dans la fonte, de l'hydrogène de l'eau et de l'oxigène de l'acide nitrique, soit en s'emparant du magnésium et du silicium dans les mêmes proportions inconnues que celles dans lesquelles ces corps se rencontrent dans la nature organique. Si l'on verse un alcali dans la dissolution de la fonte, la liqueur conserve sa couleur jaune, même après la précipitation de tout le fer, et cette couleur provient d'une proportion de matière extractive dissoute par l'alcali.

Quand il n'est pas possible de déterminer, par la méthode qui vient d'être indiquée, la quantité de carbone que renferme la fonte, il faut avoir recours à la combustion de celle-ci. On la réduit en poudre fine en la triturant dans un mortier de fer, et faisant passer la poudre à travers une toile très-fine; on introduit cette poudre dans une boule soufflée sur un tube de baromètre et on la pèse; après quoi on peut la décomposer par plusieurs procédés; de sorte qu'il est facile de déterminer la quantité de carbone avec exactitude.

1° On chauffe jusqu'au rouge le fer contenu dans la boule, et on y fait passer lentement un courant de gaz oxigène; le fer se transforme en oxide ferroso-ferrique, et le carbone en gaz acide carbonique; on reçoit ce dernier dans de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte. Quand il ne se forme plus de gaz acide carbonique, c'est-à-dire quand le gaz oxigène qui se dégage ne trouble plus l'eau de chaux, le fer est oxidé.

2° On fait passer à travers la boule un courant de gaz chlore sec, en chauffant le métal jusqu'au rouge obscur. Il se sublime du chlorure ferrique, qu'on reçoit dans une deuxième boule, placée près de la première. Quand tout le fer s'est volatilisé à l'état de chlorure, il ne reste que du charbon, que l'on peut peser. Le gaz chlore doit passer sur du chlorure calcique fondu, avant d'arriver au fer; car quand il contient de l'humidité, une partie du carbone s'oxide aux dépens de l'eau, et il se forme de l'acide hydrochlorique.

3° Une autre méthode, plus facile peut-être, d'analyser la fonte et l'acier, consiste à fondre du chlorure argentique en un gâteau que l'on introduit dans un vase contenant de l'eau; on pose ensuite le morceau de fer qu'on veut soumettre à l'analyse, sur le chlorure argentique, et on ferme bien le vase, afin que l'air ne puisse pas y pénétrer. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide hydrochlorique à l'eau, l'opération marche plus rapidement. Le fer se combine avec le chlore du sel argentique et se dissout, tandis que l'argent est réduit.

Le carbone et la plombagine que contenait la fonte, restent sur le gâteau d'argent réduit, duquel on peut les séparer avec la plus grande facilité. Quand le morceau de fer est gros, l'opération exige quelque temps pour que la décomposition soit complète. Une partie de fer pur en exige 5 $\frac{1}{3}$ de chlorure argentique fondu pour sa dissolution; mais il est nécessaire d'employer toujours un peu plus de chlorure (1).

4° On réduit en petits morceaux le fer qu'on destine à l'analyse, on verse de l'eau sur ces morceaux, et on ajoute de l'iode à la liqueur. L'iode se combine avec le fer et met le carbone en liberté; on lave ce dernier, d'abord avec de l'eau, puis avec une faible dissolution de potasse, ensuite avec de l'eau, on le sèche dans le vide et on le calcine.

L'acier est du fer contenant moins de carbone que la fonte; il unit à la ductilité du fer la dureté et la fusibilité de la fonte. Pour préparer l'acier, il existe différentes méthodes, qui toutes ont pour but de combiner le fer purifié avec une certaine quantité de carbone, mais qui fournissent des qualités différentes d'acier. Si l'on plonge, pendant quelques instans, une barre de fer dans de la fonte liquide, celle-ci lui cède du carbone et la transforme en acier. Si l'on tient, pendant quelque temps, de la fonte à l'état de fusion, sous une couche de scories, une certaine quantité du carbone brûle, et l'on obtient de l'*acier brut*. Cet acier est souvent de mauvaise qualité, parce que le procédé à l'aide duquel on le fabrique, ne peut pas être exécuté avec la précision nécessaire. On forge ensuite l'acier brut en barres étroites et minces, dont on en réunit 12 à 15, en les brasant, puis on réduit la masse en barres étroites et carrées, qui sont désignées sous le nom d'*acier corroyé*. Quand on place alternativement, dans de grandes

(1) Je me suis servi avec avantage de cette méthode, pour examiner de l'étain et du zinc impurs. Pendant que le métal pur se dissout, il se détache souvent, sous forme de petits cristaux, des alliages de ce même métal avec des métaux étrangers.

caisses bien lutées, des barres de bon fer, surtout d'une espèce qui contient du manganèse, et des couches de charbon en poudre, et qu'on les expose pendant plusieurs jours au rouge blanc, le fer absorbe du carbone sans entrer en fusion, et en retirant les barres, on les trouve totalement converties en acier. On conçoit, du reste, qu'une calcination trop prolongée ou trop courte donne de l'acier trop dur ou trop mou, et que la durée de l'opération et le degré de chaleur sont de la plus haute importance. On appelle cet acier, *acier de cémentation*. Sa surface est souvent couverte d'une quantité de bulles plus ou moins grandes, qui paraissent provenir de substances gazéiformes que le fer a chassées du charbon, pendant la combinaison. Au lieu de cémenter le fer dans du charbon en poudre, Macintosh prépare l'acier de cémentation, en chauffant le métal dans un courant lent de gaz carbure d'hydrogène, analogue à celui dont on se sert pour l'éclairage. Par ce moyen, le fer se convertit bien plus promptement en acier; et en continuant de chauffer, après avoir bouché l'ouverture qui donne accès au gaz, le carbone se distribue avec plus d'uniformité. Le métal décompose le gaz, s'empare d'une partie de son carbone, et finirait par se transformer en fonte, si l'on continuait l'opération.

Quand on fait fondre l'acier de cémentation, qui contient toujours plus de charbon à l'extérieur qu'à l'intérieur, sous une couche de verre en poudre, on obtient de l'*acier fondu*, qui est préférable à l'acier de cémentation, en ce que sa masse est partout homogène, ce qui le rend plus propre à la fabrication des objets qui demandent un beau poli.

Quoiqu'une certaine quantité de carbone soit nécessaire à la bonté de l'acier, cette condition ne suffit cependant pas pour produire un acier de première qualité; il faut qu'il contienne, en outre, du manganèse et du phosphore. C'est pourquoi tous les minerais manganésifères donnent un fer plus propre à la fabrication de l'acier, que ceux qui ne contiennent point de manganèse.

C'est encore pour cela qu'en ajoutant du charbon animal, en certaines proportions (et ce fait est connu depuis très-long-temps) au charbon de bois qu'on emploie pour la fabrication de l'acier, celui-ci est meilleur que quand on a employé du charbon de bois seul. Vauquelin trouva, par l'analyse de plusieurs espèces d'acier de bonne qualité, qu'elles contenaient du manganèse, du phosphore, du silicium et du magnésium, quoique ces deux derniers y fussent en très-petite quantité. Faraday et Stodart ont démontré, il y a peu de temps, qu'en ajoutant à l'acier une très-petite proportion de rhodium ou d'argent, il en devenait beaucoup meilleur, observation très-importante pour la confection des instrumens tranchans; Berthier a reconnu que le chrome remplissait le même but. Le rhodium est trop rare pour qu'on puisse l'adopter généralement pour cet usage; mais l'emploi de l'argent est d'autant plus facile, qu'il n'en faut qu'un cinq centième du poids de l'acier, ce qui n'augmente pas considérablement le prix de ce dernier.

La couleur de l'acier est plus claire que celle du fer; sa pesanteur spécifique est de 7,8 à 7,9. A la chaleur rouge, il ne peut pas être traité avec autant de facilité que le fer, et il faut beaucoup de précaution pour le frapper à coups de marteau. S'il renferme trop de carbone, il se brise en petits morceaux quand on le soumet à l'action du marteau. Il est plus facile à casser que le fer, et sa cassure n'est pas raboteuse et inégale comme celle du fer; elle est plus unie, grenue, et d'une couleur plus claire.

Quand l'acier, chauffé au rouge, est refroidi tout à coup, par exemple, en le plongeant dans de l'eau froide, il devient dur, et se rompt quand on cherche à le plier. Il n'est plus attaqué par la lime, et raie le verre. Pendant cette opération, connue sous le nom de la *trempe*, la surface de l'acier devient nette, et les battitures qui s'y trouvaient adhérentes s'en détachent; le fer qui, du reste, n'augmente pas de dureté par le même traitement,

ne présente pas ce phénomène. Si l'on chauffe l'acier trempé, et qu'on le laisse refroidir lentement, il perd sa dureté, en proportion de la température à laquelle il a été élevé. Un couteau, par exemple, dont le tranchant est trop dur, s'adoucit, quand on le plonge dans un pain, sortant du four, et qu'on l'y laisse refroidir. Pour proportionner la dureté de l'acier aux différens usages auxquels on le destine, on nettoie et on polit sa surface après la trempe, puis on le chauffe, en se réglant pour la dureté sur les couleurs qu'il prend. Ces couleurs proviennent, à proprement parler, de la formation d'une mince pellicule d'oxide, qui réfléchit les couleurs de l'iris. Par suite de cette oxidation, l'acier devient d'abord d'un jaune paille, passe ensuite au jaune doré, parsemé de raies pourpres, puis au pourpre, au violet et enfin au bleu; à la chaleur rouge toute coloration cesse, et il se forme à sa surface une croûte épaisse d'oxide noir. Ces couleurs guident l'ouvrier, et lui apprennent à quelle époque l'acier doit être retiré du feu, pour le refroidir dans de l'eau ou de la graisse. Cette opération est connue sous le nom du *recuit*. La première teinte jaune convient aux ciseaux et aux autres instrumens tranchans, qui sont destinés à travailler le fer; le jaune doré et le commencement du pourpre, pour les ciseaux et instrumens tranchans, à l'aide desquels on travaille des métaux moins durs; le pourpre, pour les couteaux et les outils destinés aux ouvrages à la main; le violet et le bleu, pour les ressorts de montre, qui n'acquièrent que par le recuit le degré d'élasticité qu'ils doivent avoir. Comme l'acier trempé ne possède pas la ténacité du fer, on brase ordinairement l'acier avec du fer doux, et quelquefois on acière la surface de différens objets en fer déja confectionnés, en les faisant rougir, après les avoir enveloppés de laine ou de râpure de corne, et en les retirant ensuite pour les tremper et les polir.

D'après Gautier, il est facile de transformer en acier des objets de fer tout confectionnés; il suffit pour cela de les faire rougir, après les avoir enveloppés, de tour-

nure de fonte pulvérisée; suivant lui, la formation de l'acier est alors plus prompte et a lieu à une température moins élevée que par le procédé ordinaire.

Aux Indes orientales, on prépare une espèce d'acier, qui nous arrive de Bombay, et qui est appelée *wootz*. Il possède des qualités qui le rendent préférable à tout autre acier. Faraday a trouvé que le wootz contient une petite quantité de silicium et d'aluminium, et il a enseigné la manière de l'imiter. Faraday et Stodart ont trouvé que quand on prend de la fonte qui contient beaucoup de charbon (celle dont ils se sont servis avait été fondue avec une nouvelle quantité de charbon, et renfermait 5,64 pour cent de carbone), et qu'après l'avoir pulvérisée et mêlée avec de l'alumine pure, on l'expose pendant long-temps à la température nécessaire pour fondre le fer, l'aluminium se réduit, et l'on obtient un petit culot blanc, cassant et à grain fin, qui donne par la dissolution 6,4 pour cent d'alumine. Dans un essai, 70 parties d'acier de cémentation ont été fondues avec 4 parties de cet alliage, et dans un autre essai, 6,7 parties de ce même alliage avec 50 parties d'acier. Dans les deux essais, ils ont obtenu un régule, qui ressemblait sous tous les rapports au wootz. Cet acier laisse paraître des veines foncées et claires, quand après l'avoir forgé, on attaque sa surface avec de l'acide sulfurique étendu; c'est ce qu'on appelle *damasquiner*, parce qu'autrefois les lames ainsi préparées se fabriquaient principalement à Damas. La fusion ne détruit pas la damasquinure; car elle reparaît sous le marteau. Faraday l'attribue à ce qu'il se forme dans l'acier indien, des cristaux qui s'étendent par l'action du marteau, sans que leurs contours se confondent avec la masse environnante, et qu'ils sont ensuite rendus visibles par l'action de l'acide sulfurique étendu. — Cependant Bréant a essayé de prouver que la présence de l'aluminium n'est pas indispensable dans l'acier damasquiné, et il a obtenu, avec 100 parties de fer en barres et 2 de noir de fumée calciné, de bon acier fondu, qui après avoir été

forgé se damasquina par l'action de l'acide. 100 parties de fonte grise, mêlée et fondue avec un oxide qui avait été préparé en calcinant 100 parties de tournure de la même fonte, donnèrent un acier semblable. Depuis long-temps, on imite l'acier damasquiné en Europe, et on a cru que les figures qu'on y aperçoit étaient composées de fer et d'acier brasés ensemble. On réunit, en les brasant, des barres d'acier et de fer doux tordues en spirale, et l'on s'en sert ensuite pour fabriquer des lames de sabre, de couteau, etc. Lorsqu'on verse un acide à la surface de cet acier, les parties de fer pur deviennent blanches, tandis que celles d'acier paraissent noires, à cause du carbone mis à nu; la surface des objets ainsi préparés est couverte de stries noires, onduleuses, parce que, dans cette opération, le fer pur et l'acier viennent se placer l'un auprès de l'autre, en stries onduleuses. Plus le nombre de morceaux qu'on a réunis est grand, et plus on les a étendus, plus aussi les ondulations sont fines et serrées, et réciproquement.

L'Anglais Mushet a cherché à déterminer les proportions de carbone qui entrent dans ces différens carbures de fer; et, d'après ses essais, l'acier fondu ductile contient 0,012 parties de carbone; l'acier fondu ordinaire 0,01; l'acier dur 0,011; l'acier cassant 0,02; la fonte blanche 0,04, la fonte tachetée 0,05, et la fonte noire 0,067.

Borure de fer. Le fer ne paraît s'unir que difficilement au bore, du moins en quantité notable. C. Descotils et L. Gmelin prétendent qu'en faisant fondre un mélange de fer, d'acide borique et de charbon, le fer se combine avec du bore, prend une couleur plus blanche, et conserve sa ductilité; mais Arfvedson n'a pu obtenir ce borure, en traitant le borate ferrique, au feu de forge, par la poussière de charbon. Lorsqu'il fit rougir du borate ferrique dans un courant de gaz hydrogène, le sel se transforma en une masse blanche, métallique, qui se dissolvait dans les acides avec dégagement de gaz hydrogène, et production d'acide borique et d'oxide ferreux;

mais en la faisant bouillir dans l'eau, celle-ci se chargea d'acide borique, et il resta du fer métallique pur. Cependant Lassaigne assure avoir obtenu du borure de fer dans des circonstances semblables. Il précipita du sulfate ferrique neutre par une dissolution de borax, il comprima le précipité pour le débarrasser du liquide, et en fit un cylindre, qu'il sécha, et qu'il exposa dans un courant de gaz hydrogène à la chaleur du rouge blanc. La couleur de ce borure était d'un blanc argentin; sa cassure avait la couleur et le brillant de l'argent, l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique ne le dissolvaient que difficilement, parce que le bore mis à nu s'opposait à leur action progressive. Mais Lassaigne n'a pas traité ce borure de fer par l'eau bouillante, comme Arfvedson avait fait pour le sien. D'après Lassaigne, ce composé est formé de 77,40 parties de fer et de 22,57 de bore; mais ces proportions ne s'accordent nullement avec les quantités relatives de fer et de bore contenues dans le borate ferrique précipité et réduit.

Le fer se combine aisément avec le *silicium*, quand on fait fondre de l'acide silicique avec de la limaille de fer et du charbon en poudre. La combinaison est cassante ou ductile, suivant la quantité de carbone qu'elle contient. Le silicium ne paraît pas nuire à la ductilité du fer, et l'alliage ne s'altère point à l'air, quand la quantité du premier n'excède pas cinq à six pour cent. J'ai possédé du siliciure de fer qui donnait dix-neuf pour cent d'acide silicique, après avoir été dissous dans l'acide hydrochlorique; il était très-mou, et l'on pouvait le marteler à froid en lames très-minces.

Alliages de fer. Le fer s'allie avec la plupart des autres métaux.

Il se combine à l'aide de la chaleur, avec le *potassium* et le *sodium*, et fond alors plus facilement que le fer pur, surtout quand il est en contact avec l'air. L'alliage est décomposé par l'air et par l'eau.

D'après Stromeyer, il est facile d'obtenir une combinaison de fer et de *glucium*, quand on fait fondre un

mélange de glucine, de charbon en poudre et de limaille de fer.

En employant un procédé semblable, je n'ai pu parvenir à produire un alliage bien prononcé de fer et de *calcium*, tandis qu'en opérant sur le *magnésium*, j'ai obtenu des indices plus sensibles de combinaison.

Nous avons vu, par ce qui précède, que le fer se combine avec *l'aluminium*.

Le fer se combine aisément avec le *sélénium*, lorsqu'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du fer chauffé au rouge; ce dernier métal s'enflamme et continue à rougir, tant qu'il absorbe du sélénium. Le séléniure de fer, ainsi obtenu, est d'un gris foncé, tirant sur le jaune, et jouit de l'éclat métallique. Il est dur, cassant et à cassure grenue. Chauffé au chalumeau, il abandonne du sélénium et fond, au bout de quelque temps, en un globule noir, de cassure vitreuse. Le séléniure de fer se dissout dans l'acide hydrochlorique, avec dégagement de gaz sélénide hydrique. Si on le réduit en poudre, qu'on y ajoute du sélénium, et qu'on chauffe le mélange, jusqu'à ce que l'excès de sélénium soit distillé, on obtient un séléniure de fer qui contient une plus forte proportion de sélénium, qui n'est plus soluble dans l'acide hydrochlorique, et qui abandonne du sélénium, quand on l'expose à une forte chaleur.

Le fer se combine, par la fusion, avec *l'arsenic*; l'alliage est cassant, et quand on a employé une certaine quantité d'arsenic, le fer perd sa vertu magnétique. 100 parties de limaille de fer qu'on fait rougir dans une cornue avec 200 parties d'arsenic, en retiennent 136 de ce dernier, sans fondre. Une petite quantité d'arsenic rend le fer cassant à froid.

On rencontre dans le règne minéral une combinaison de sulfure et d'arséniure de fer, qui a reçu le nom de *misspickel*. Elle est blanche, douée de l'éclat métallique, et ordinairement cristallisée en prismes ou en octaèdres allongés. Le fer y est partagé également entre le soufre

et l'arsenic, qui, transformés en acides, produiraient, chacun à lui seul, un sel neutre avec l'oxide ferreux, que la totalité du fer pourrait former. Si l'on chauffe le misspickel, dans des vases distillatoires, jusqu'au rouge, on obtient un peu de sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic métallique, et il reste enfin du sulfure ferreux, entièrement exempt d'arsenic.

Le fer s'unit au *chrome;* on rencontre souvent ce dernier métal dans le fer fabriqué avec des minerais chromifères, mais on peut en séparer une grande partie pendant l'affinage. Berthier a essayé d'allier, par la fusion, le chrome à l'acier. Il mêla dix parties de fer chromé naturel avec six de battitures de fer, et dix de verre exempt de métal, et en faisant fondre le mélange dans un creuset brasqué, à la chaleur qu'on emploie ordinairement dans les essais des mines de fer, il obtint sept parties de chromure de fer, sous forme d'un régule fondu. Il combina ensuite cet alliage avec de l'acier, dans des proportions telles, que l'acier contînt un à un et demi pour cent de chrome. Cet acier parut être très-bon; de même que l'acier indien, il se damasquina, quand, après en avoir poli la surface, on la traita par de l'acide sulfurique étendu. Berthier pense que l'emploi de cet acier serait d'un grand avantage pour la fabrication des lames de sabre et des instrumens tranchans.

Le fer se combine aisément avec le *molybdène.* A parties égales, cet alliage est fusible au chalumeau, dur et cassant, sa cassure est grenue, sa couleur d'un gris bleuâtre. Une partie de fer et deux de molybdène forment une combinaison d'un gris clair, infusible au chalumeau, attirable à l'aimant, aigre, et dont la cassure est à grain fin.

Le fer s'unit aussi au *tungstène.* L'alliage est d'un brun clair, dur, rude au toucher, et cassant; sa cassure est serrée.

On peut combiner le fer avec l'*antimoine;* mais en opérant dans des vases ouverts, ce dernier se volatilise; la combinaison est blanche, dure, cassante, et d'une pesan-

teur spécifique inférieure à la densité moyenne des deux métaux. L'antimoine paraît contribuer, plus qu'aucun autre métal, à priver le fer de ses propriétés magnétiques.

La combinaison du fer avec le *tellure* n'a pas encore été examinée.

Le fer s'allie facilement au *tantale*, quand on fait fondre de l'acide tantalique, avec de la limaille de fer, dans un creuset de charbon; l'alliage est si dur, qu'il raie le verre. Il n'a point de ductilité, est très-difficile à briser, et donne une poudre d'un brun foncé. Les acides le dissolvent, en laissant du tantale métallique, à l'état pulvérulent.

Le fer ne paraît pas être susceptible de se combiner avec le *titane*. Dans plusieurs essais que Faraday et Stodart ont tentés pour réduire le titanate ferrique par la poudre de charbon, ou l'acide titanique mêlé avec du fer et du charbon, le régule fondu ne leur a pas offert la moindre trace de titane. Vauquelin et Hecht ont obtenu une masse infusible d'un gris clair, parsemée de points métalliques jaunes, et qu'ils ont regardée comme une combinaison de fer et de titane.

Le fer ductile, la fonte et l'acier se combinent facilement avec *l'or*. Un alliage de 11 parties d'or et d'une partie de fer est d'un jaune gris presque blanc. Il jouit d'une grande ductilité; sa pesanteur spécifique est de 16,885, c'est-à-dire inférieure à la moyenne densité des deux métaux avant leur union. Suivant les calculs de Hatchett, 1000 parties en volume, avant la fusion, en donnent 1014,7 après cette opération. Un alliage de trois parties de fer et d'une partie d'or a la couleur de l'argent, et est attirable à l'aimant. Les ouvrages délicats en acier peuvent être soudés avec de l'or.

Le fer et l'acier s'unissent facilement au *platine*, avec lequel on les fait fondre. A parties égales, ils forment, selon Faraday et Stodart, un alliage, qui est susceptible d'un beau poli, et qui ne se ternit pas à l'air. La couleur de ce composé le rend très-propre à la confection des miroirs. Sa pesanteur spécifique est de 9,862. Qua-

tre parties et demie de platine et une d'acier donnent un alliage ductile, dont la pesanteur spécifique est de 15,88. Huit parties d'acier et une partie de platine produisent aussi un composé ductile, mais dont la surface devient damasquinée quand on la polit. Une partie et demie de platine pour cent d'acier paraît augmenter les qualités de ce dernier. Les alliages de platine et d'acier sont inaltérables à l'air. Le platine et le fer peuvent être joints en les brasant. Faraday et Stodart ont réuni par ce moyen des fils des deux métaux, et ils ont obtenu une belle damasquinure, en les traitant ensuite comme de l'acier damassé.

Le fer et l'acier s'allient au *rhodium* et à l'*iridium*. Faraday et Stodart ont trouvé qu'en fondant de l'acier fondu avec un à deux pour cent de rhodium, cet acier devient beaucoup plus dur que le meilleur wootz, et conserve sa ténacité. Il paraît donc que cette combinaison est le meilleur acier qu'on puisse employer à la fabrication des instrumens tranchans.

Le fer et l'acier se combinent aisément avec l'*argent*, quand on fait fondre un mélange des deux métaux; mais ils se séparent pendant la solidification, et par une sorte de liquation des globules d'argent sortent tout autour de la surface de l'alliage. Quand on martelle cette combinaison, et qu'on la trempe ensuite dans de l'acide sulfurique étendu, on voit qu'elle ne consiste qu'en un tissu de fils d'acier et d'argent placés les uns à côté des autres, qui présente un aspect particulier. Lors même que la quantité d'argent ne s'élève pas au-delà de $\frac{1}{400}$ du poids du fer, on s'aperçoit que ce dernier ne se trouve pas à l'état de combinaison avec l'argent. La masse se rouille promptement à l'air; ce qui paraît dépendre d'une action électrique entre les deux métaux, qui s'y trouvent séparés. Si l'on mêle de l'acier fondu avec $\frac{1}{500}$ de son poids d'argent, on obtient, après la fusion du mélange, une combinaison intime, dans laquelle il est impossible de découvrir une trace d'argent libre, même avec la meilleure loupe. L'acier ainsi préparé sur-

passe de beaucoup le meilleur acier fondu et le meilleur wootz, et ne le cède en rien à l'acier qui contient du rhodium. Faraday et Stodart ont essayé de combiner l'acier avec l'argent, en recouvrant le premier de feuilles d'argent, et le cémentant ensuite, mais l'argent se fondit à la surface de l'acier, sans pénétrer dans l'intérieur.

Le fer et le *mercure* ne s'unissent pas directement. L'addition d'un métal étranger favorise l'amalgamation. Si l'on plonge du fer bien décapé dans un amalgame de potassium, la surface du fer s'amalgame très-fortement, et l'amalgame y reste adhérent, tant qu'il contient du potassium; mais lorsqu'on le plonge dans l'eau qui enlève le métal alcalin, le mercure se sépare, et la surface du fer reparaît tout aussi polie qu'auparavant. On obtient un amalgame de fer et d'étain, en faisant digérer du fer étamé dans du mercure bouillant, jusqu'à ce que le fer ait perdu sa cohésion, et que la masse soit devenue homogène partout. Elle est d'un blanc argentin, tenace, presque ductile, et attirable à l'aimant. Un autre procédé, pour obtenir un amalgame de fer, consiste à broyer d'abord à sec, puis avec de l'eau, un mélange de limaille de fer, d'alun et de mercure. On a prescrit aussi de préparer un amalgame à parties égales de zinc et de mercure, de le broyer avec la moitié de son poids de limaille de fer pure, et d'ajouter au mélange, au bout de quelque temps, du chlorure ferrique, pour extraire le zinc; la masse est triturée plusieurs fois de suite avec des doses nouvelles de chlorure; après quoi on la tasse dans un creuset, on la couvre de suif, et on la chauffe, jusqu'à ce que le suif soit transformé en charbon. L'amalgame est dur comme de l'antimoine, et à cassure grenue; il ne se rouille point, et n'exerce aucune action sur l'aimant.

Il est très-difficile d'allier le fer au *cuivre;* la combinaison est grise, ductile et cassante à froid. On prétend qu'une pièce de monnaie de cuivre jetée dans un haut fourneau, suffit pour rendre mauvaise toute la fonte provenant d'une opération. Cette combinaison est ma-

gnétique, même lorsqu'elle ne contient qu'un dixième de fer. D'après Levasseur, le fer contenant du cuivre a plus de ténacité que tout autre, et il ne devient cassant qu'entre le rouge brun et le rouge foncé; au-dessus et au-dessous de cette température, il se laisse très-bien forger.

Le *bismuth* ne se combine que difficilement avec le fer; une très-petite quantité de ce dernier suffit pour le rendre magnétique.

Quand on fait fondre un mélange de fer et d'*étain*, on obtient, d'après Bergmann, deux couches séparées, constituant chacune un alliage particulier : l'un de ces alliages contient, sur une partie de fer, 21 parties d'étain; il est ductile, un peu plus dur que l'étain et d'une couleur un peu plus foncée que celui-ci; tandis que l'autre, formé de 2 parties de fer et de 1 partie d'étain, est un peu ductile et si dur, qu'on ne peut le rayer avec le couteau. La tôle recouverte d'étain, porte le nom de *fer-blanc*, et sert à une infinité d'usages. Pour étamer les feuilles de tôle, on les plonge dans de l'acide sulfurique étendu, qui dissout la pellicule d'oxide; on les frotte ensuite avec du sable, et on les plonge d'abord dans du suif fondu, puis dans de l'étain, qui est fondu sous une couche de suif. Toute la masse du fer se pénètre alors d'étain, de manière que quand on retire les feuilles, au bout de quelque temps, elles en sont imprégnées de part en part. Il reste à leur surface une légère couche d'étain qui recouvre le fer; plus l'étain employé était pur, et plus aussi la surface de l'étain est polie. En Angleterre, on emploie à cet usage l'étain appelé graintin (voy. pag. 156); mais, dans d'autres pays, on se sert de l'étain en saumons, qui donne un étamage très-inégal et nullement poli, de sorte que, pour rendre la surface du fer-blanc unie, on est obligé de la frapper avec un marteau poli. Un Français nommé Alard a découvert, il y a quelques années, une méthode pour rendre cristalline la surface du fer-blanc; il donna le nom de *moiré métallique* au fer-blanc ainsi préparé. Pour obtenir ce moiré, on chauffe la feuille de

fer-blanc, jusqu'à ce que l'étain soit fondu à sa surface, puis on la refroidit, en jetant de l'eau sur l'autre côté. L'étain prend alors, en se solidifiant, la forme de ramifications cristallines, semblables à celles qui se forment en hiver sur les vitres des croisées; mais cette cristallisation n'est pas visible de suite, parce qu'elle se trouve couverte de la pellicule du métal, qui s'est solidifiée la première. Plus le refroidissement est prompt, plus les ramifications sont petites, de manière qu'il dépend entièrement de la volonté du fabricant de les rendre plus ou moins grandes, en variant la température de l'eau qu'il emploie pour refroidir le fer-blanc. Si l'on chauffe assez la feuille sur un point, pour que l'étain se fonde à partir de ce point vers la périphérie, il se forme une étoile cristalline, ayant ce point pour centre. On peut, à l'aide d'un fer à souder trempé dans de l'étain fondu, dessiner sur le revers de la feuille des lettres ou des figures, qui deviennent visibles de l'autre côté. On couvre de résine le côté sur lequel on veut dessiner, et il faut que le fer à souder soit assez chaud pour fondre l'étain sur lequel on le pose. Pour mettre ensuite la cristallisation à nu, on enduit le côté opposé d'un mélange d'acide hydrochlorique et d'acide nitrique, qui ne doit pas être très-concentré, sans quoi tout l'étamage serait dissous. Quand les cristaux paraissent avec un éclat suffisant, on plonge la feuille dans de l'eau pure, et on y passe ensuite à plusieurs reprises un peu de lessive de potasse caustique, afin d'enlever la pellicule d'oxide stannique, que l'eau précipite souvent de l'acide, après quoi on rince la feuille avec de l'eau pure. Pour conserver l'éclat de ces cristaux, il faut recouvrir le fer-blanc d'un vernis transparent. Dans cette opération, l'acide ne dissout d'abord que la couche non cristalline, parce que les parties qui ont cristallisé rapidement et d'une manière irrégulière sont dissoutes plus vite, par tous les dissolvans, que celles qui sont à l'état de cristaux réguliers. Tout acide susceptible de dissoudre l'étain, produira ces cristallisations, en y introduisant le fer-blanc; mais il faut tou-

jours que cet acide soit très-étendu. Cependant la méthode qui vient d'être indiquée, est la plus sûre. D'après les essais de Wagenmann, l'étain a une tendance toute particulière à la cristallisation, quand il contient $\frac{1}{500}$ d'argent ou $\frac{1}{200}$ de cuivre. Il résulte de ce que j'ai dit, relativement à la différence qui existe entre le fer-blanc anglais et celui des autres pays, que le premier seul est propre à la préparation d'un beau moiré; c'est aussi ce que l'expérience a constaté.

Le fer se combine difficilement avec le *plomb*. Si l'on fait fondre un mélange des deux métaux, on obtient, d'après les expériences de Guyton, deux couches séparées; la supérieure est du fer, contenant un peu de plomb, tandis que l'inférieure est du plomb qui renferme un peu de fer. Muschenbroeck annonce être parvenu à combiner par la fusion 400 parties de fer avec 134 de plomb, et il assure que la pesanteur spécifique d'un alliage de 10 parties de fer et de 1 partie de plomb n'est que de 4,25.

On ne saurait allier le fer au *zinc*, parce que ce dernier se volatilise avant que le premier n'entre en fusion. Mais, d'après Malouin, la tôle peut être recouverte et imprégnée de zinc, lorsqu'on la tient pendant quelque temps dans un vase rempli de zinc fondu. Suivant les expériences de Hollunder, on obtient une masse métallique blanche et cassante, en faisant rougir pendant quelque temps un mélange de fonte pilée et de zinc dans un vase hermétiquement fermé.

Le fer s'unit aisément au *nickel*. Cet alliage se rencontre à l'état natif dans les pierres météoriques, où le fer contient depuis 3 jusqu'à 10 pour cent de nickel (1). Le fer météorique que Pallas a découvert en Sibérie,

---

(1) En général, on évalue trop bas la proportion de nickel, parce qu'on se sert de l'ammoniaque pour séparer l'oxide niccolique de l'oxide ferrique, et que cet alcali, comme je l'ai dit à l'article du nickel, laisse, sans le dissoudre, une assez grande quantité d'oxide niccolique, qui est combiné avec l'oxide ferrique.

paraît contenir les mêmes proportions de nickel. Quand on fait rougir légèrement un pareil alliage de fer et de nickel, on voit paraître des figures cristallines à la surface; et si l'on fait bleuir la surface polie, il s'y montre des dessins jaunes, ce qui offre ordinairement un aspect fort joli; ces combinaisons peuvent être imitées par l'art. Elles sont ductiles; mais quand le nickel y entre pour près d'un dixième, elles commencent à perdre leur ductilité; elles se rouillent moins facilement que le fer. Si, au contraire, on fond du nickel avec de l'acier, on obtient, d'après Faraday et Stodart, un alliage qui a beaucoup de tendance à se couvrir de rouille.

Le fer se combine, par la fusion, avec le *cobalt*. L'alliage est dur et magnétique. On ne connaît pas l'influence qu'exercent diverses proportions de cobalt sur la ductilité du fer.

Le fer est un métal presque indispensable, en raison de son utilité dans différens travaux et dans les arts. Ses usages, sous forme métallique, sont généralement connus. A l'état d'oxide et de sel, il a différens emplois économiques et techniques, et dans les arts il sert pour teindre, en peinture, etc. En médecine c'est un puissant astringent et tonique, que l'on applique avec succès, soit à l'extérieur, soit à l'intérieur; l'hydrate et les sels ferriques sont plus efficaces que l'oxide et les sels ferreux, ainsi que l'expérience l'a démontré d'une manière assez générale. La vertu tonique et excitante des préparations de fer les rend nuisibles à tous ceux qui sont atteints de maladies chroniques, dont la cause est l'inflammation d'un organe quelconque, avec ou sans suppuration habituelle, par exemple dans les premières périodes de la phthisie pulmonaire, dans certaines espèces d'hémorroïdes, etc. Mais l'expérience a appris que ces effets nuisibles de l'oxide ferrique sont corrigés par l'addition d'une dose modérée d'alcali, sans que sa propriété tonique en soit beaucoup diminuée.

19. *Du manganèse.*

On rencontre ce métal, en quantités considérables, dans un grand nombre de minéraux, parmi lesquels celui dont on se sert pour la préparation du gaz oxigène, est un des plus riches. On en trouve aussi dans quelques matières organiques. Fourcroy et Vauquelin l'ont trouvé dans les os, et on le rencontre souvent dans les cendres des plantes.

Le minéral qu'on désigne ordinairement sous le nom de manganèse, est connu depuis long-temps déja, mais sa composition est restée cachée jusqu'aux temps de Scheele. Ce dernier le décrivit dans les Transactions de l'Académie des sciences de Stockholm, année 1774, comme une terre particulière qui, pour se conformer au langage du temps, se combinait en différentes proportions avec le combustible. J. G. Gahn démontra ensuite que cette terre pouvait être réduite en un métal qu'il appela *magnesium*, parce qu'en latin le manganèse était désigné sous le nom de *magnesia nigra*. Plus tard on craignit que ce nom ne fût confondu avec celui de *magnesia*, et on lui donna le nom de *manganesium*, et en français manganèse. Les chimistes allemands l'appellent manganium, le nom de manganesium ayant trop de rapports avec celui du radical métallique de la magnésie, le magnésium.

Le manganèse est un des métaux qui retiennent l'oxigène avec le plus de force. D'après Gahn, on peut en opérer la réduction, à l'aide du charbon, dans un creuset brasqué et luté. Il exige, pour se réduire, une chaleur très-intense et très-continue, soutenue pendant une heure et demie par le vent d'un soufflet. C'est un des métaux les plus réfractaires, de sorte qu'il est difficile de l'avoir à l'état d'un culot fondu un peu grand. John donne, pour l'obtenir, le procédé suivant. On calcine le carbonate manganeux dans un vase bien fermé, on mêle l'oxide manganeux qui reste avec de l'huile, et on calcine la masse dans un creuset couvert, de manière à

transformer l'huile en carbone. On répète ce traitement plusieurs fois, on triture la masse charbonneuse, et on en fait une pâte ferme en la pétrissant avec de l'huile. Cette pâte est introduite dans un creuset brasqué, et l'espace resté vide est rempli de poudre de charbon. On chauffe alors le creuset pendant une demi-heure, afin de sécher la masse et de décomposer l'huile, après quoi on le lute et on l'expose, pendant une heure et demie, à la chaleur la plus violente que le creuset puisse supporter. On obtient ainsi un bouton de manganèse fondu, qui est cependant loin d'être pur, car il contient du carbone et du silicium, provenant de la cendre du charbon. John recommande de le refondre dans un creuset de charbon avec du borax, opération pendant laquelle le métal est très-peu oxidé. Il devient ainsi plus fusible, acquiert plus de brillant, et se trouve tellement dépouillé de charbon, qu'il ne laisse pas de poudre noire, quand on le dissout dans les acides; mais il est possible que le carbone soit remplacé par une petite quantité de bore.

Le manganèse a une couleur argentine tirant sur le gris, et semblable à celle de la fonte dure. Il répand à l'air humide, ou quand on le touche avec des doigts humides, une odeur désagréable, semblable à celle qu'exhale la fonte quand on la dissout dans l'acide sulfurique étendu; les doigts restent long-temps imprégnés de cette odeur. Il a un faible éclat métallique, et une cassure à grain fin; par la fusion avec le borax, il acquiert plus d'éclat, et une texture cristalline. Il est moins dur que la fonte, attaquable à la lime, et cassant; en le triturant, on parvient à le réduire en une poudre d'un gris de fer, douée de l'éclat métallique. Sa pesanteur spécifique est de 8,013: il n'est pas attiré par l'aimant, mais une très-petite quantité de fer suffit pour le rendre magnétique.

Le manganèse se rapproche beaucoup, dans ses propriétés, des radicaux métalliques des alcalis, tant par son affinité puissante pour l'oxigène, que par la nature de ses oxides. Il sert donc précisément d'intermédiaire

entre ces radicaux et les métaux proprement dits. Il s'oxide, soit à l'air libre, soit dans l'eau, de sorte qu'il est aussi difficile de le conserver à l'état métallique, que le potassium et le sodium. Il se ternit à l'air, prend une couleur jaunâtre ou violette, et se convertit rapidement en une poudre noire. Dans l'eau il dégage du gaz hydrogène; il s'altère peu dans l'alcool, quoiqu'il finisse aussi, au bout de quelque temps, par s'y réduire en poudre. On peut le conserver dans le mercure, mais il paraît être dissous en partie par ce métal. Comme il surnage le mercure, il est nécessaire de le tenir dans un vase renversé. Cependant le mieux est de le conserver dans l'huile de pétrole, ou de l'introduire dans un tube de verre, dont, à l'aide de la lampe, on ferme les deux bouts, le plus près possible du métal. Black recommande de le couvrir d'un vernis résineux incolore.

Oxides de manganèse. Nous connaissons au manganèse cinq degrés d'oxidation, dont deux sont des oxides, le troisième un suroxide, et les deux derniers des acides. On avait été porté à croire que ce métal pouvait donner naissance à des sous-oxides, dont l'un serait la poudre brune, dans laquelle il se transforme, quand il absorbe l'oxigène de l'air, et dont l'autre se formerait, d'après les expériences de John, quand le manganèse s'oxide sous l'eau pure. Cependant le premier de ces oxides n'est autre chose qu'une combinaison de l'oxide manganeux avec l'oxide manganique, analogue à l'oxide ferroso-ferrique, et mêlée avec des paillettes brillantes de carbure de manganèse, qui, lorsqu'on verse de l'eau dessus, dégagent lentement un gaz hydrogène dont l'odeur est désagréable. Si l'on y ajoute, au contraire, de l'acide hydrochlorique, on obtient de suite une dissolution brune, qui exhale du chlore, pendant que les paillettes se dissolvent, en dégageant du gaz hydrogène, et laissant un résidu de charbon. Le deuxième de ces prétendus sous-oxides est de couleur verte, et contiendrait, d'après la donnée de John, 15 parties d'oxigène sur 100 de métal; chauffé dans du gaz acide

carbonique, il donnerait du carbonate manganeux, tandis qu'une partie de l'acide serait réduite à l'état de gaz oxide carbonique. Les expériences de John n'ont pas été répétées ; mais il existe plusieurs motifs pour considérer cet oxide comme de l'oxide manganeux, dont la couleur semble plus claire, parce qu'il est plus divisé.

1° *Oxide manganeux.* C'est lui principalement qui sert de base aux sels de manganèse. Selon Faraday, le procédé le plus facile pour le préparer, consiste à réduire le suroxide naturel pur en poudre fine, après l'avoir fortement calciné, à le mêler avec du sel ammoniac en poudre, et à chauffer le mélange très-lentement jusqu'au rouge obscur. L'oxide manganique est réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque, et le manganèse qui en résulte forme du chlorure manganeux avec le chlore du sel ammoniac. Si l'oxide manganique se trouve en léger excès, le chlore ne se combine avec aucune autre base; après le refroidissement de la masse, on dissout le chlorure dans l'eau, et on précipite la dissolution par un carbonate alcalin. On peut aussi préparer le carbonate manganeux, en calcinant le suroxide de manganèse, et le délayant ensuite dans de l'acide sulfurique concentré; la masse s'échauffe, et se prend en un sel qu'on fait rougir pendant quelque temps. On verse de l'eau sur le résidu, et on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution saline, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'oxide ferrique. Dès que la liqueur est incolore, et que le précipité devient blanc, la dissolution ne contient plus que du manganèse, que l'on précipite par un carbonate alcalin. Pour obtenir l'oxide manganeux à l'aide du carbonate, on calcine ce sel au rouge obscur, dans un vase, à travers lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène pendant toute l'opération, et jusqu'à ce que l'appareil soit refroidi.

L'oxide manganeux ainsi obtenu est d'un vert grisâtre plus ou moins foncé. Il absorbe l'oxigène de l'air; et quand on l'y expose pendant qu'il est encore chaud, il s'enflamme, brûle, et laisse une poudre d'un brun foncé, dont je

parlerai plus bas. Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution de l'oxide manganeux, on obtient un précipité blanc, qui est de l'*hydrate manganeux*, et qui absorbe sur-le-champ l'oxigène de l'air, et devient brun; recueilli sur un filtre et lavé, il finit par se transformer en une poudre brune noirâtre, qui est l'hydrate manganique. L'oxide manganeux a la même propriété que la magnésie et l'oxide ferreux, celle de n'être précipité qu'en partie par l'ammoniaque, et d'entraîner de l'acide silicique avec lui, lorsqu'on le précipite d'une liqueur contenant de cet acide; de-là vient que, dans l'analyse des minéraux manganésifères, on obtient toujours, avec le manganèse, beaucoup d'acide silicique, qui ne s'en sépare qu'après avoir dissous le précipité dans l'acide hydrochlorique, et évaporé la dissolution jusqu'à siccité.

L'oxide manganeux est formé de 77,57 parties de manganèse, et 22,43 d'oxigène, ou de 100 parties du premier, et de 28,91 du second.

2° *Oxide manganique.* On obtient cet oxide en décomposant le nitrate manganeux par une légère calcination; il est noir ou d'un brun foncé, quand il a été précipité d'une liqueur, et qu'il s'y trouve disséminé. On le rencontre, quoique rarement, cristallisé dans le règne minéral; les minéralogistes allemands lui ont donné le nom de *braunit*. Cet oxide a peu d'affinité pour les acides; mais il se dissout dans quelques-uns, sans subir de décomposition, par exemple, dans l'acide hydrochlorique froid, et à l'aide d'une douce digestion dans l'acide sulfurique; les dissolutions sont d'une couleur foncée. A une température plus élevée, les acides le ramènent à l'état d'oxide manganeux. Il s'unit à l'eau, et produit une poudre d'un brun hépatique, qui, agglomérée en morceaux, est presque noire. On l'obtient par l'oxidation de l'hydrate manganeux à l'air; l'hydrate manganique se rencontre dans le règne minéral, tantôt cristallisé en rayons déliés ou en octaëdres, tantôt en morceaux brillans, de la dureté de la pierre à fusil, ou en masses qui ont peu de consistance, et res-

semblent à des choux-fleurs, tantôt sous forme terreuse. L'hydrate cristallisé ressemble tellement au suroxide de manganèse, que les minéralogistes les ont confondus l'un avec l'autre jusqu'à l'époque où Arfvedson, examinant un manganèse cristallisé, extrêmement beau, provenant des mines d'Undenäs en Vestrogothie, trouva qu'il contenait, non pas du suroxide, mais de l'oxide manganique combiné avec de l'eau. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *manganite*. L'hydrate manganique ne pouvant remplacer le suroxide que dans un petit nombre de cas, il est utile d'avoir un moyen qui permette de les distinguer l'un de l'autre; l'épreuve la plus sûre consiste à les réduire en poudre : le suroxide reste noir, tandis que l'hydrate pur devient d'un brun hépatique clair. La nature nous offre souvent un mélange de ces deux corps. On reconnaît, à la couleur plus foncée de la poudre, que l'hydrate contient du suroxide; d'un autre côté, quand on chauffe ce dernier dans un tube de verre, on voit, par la quantité d'eau qu'il fournit, s'il contenait de l'hydrate. L'hydrate manganique renferme 10 pour cent d'eau, dont l'oxigène est le tiers de celui qui se trouve dans l'oxide. Le borax et le phosphate ammonico-sodique dissolvent, au chalumeau, l'oxide manganique; et le verre qu'on obtient, et qui est coloré en rouge ou en violet, suivant qu'il contient plus ou moins d'oxide, conserve cette teinte tant qu'on le tient dans la flamme extérieure. Dans la flamme intérieure, au contraire, il se décolore, parce que l'oxide manganique est réduit à l'état d'oxide manganeux; mais on peut lui rendre sa couleur en le chauffant pendant long-temps dans la flamme extérieure, où l'oxide reprend l'oxigène qu'il avait abandonné.

L'oxide manganique est composé de 69,75 parties de métal, et 30,25 d'oxigène, ou de 100 du premier, et de 43,37 du second.

Les deux oxides précédens, de même que ceux de fer, se combinent l'un avec l'autre; d'où résulte une combinaison que nous appellerons oxide *manganoso-man-*

ganique, et qui prend naissance toutes les fois qu'on chauffe fortement un oxide quelconque de manganèse. Ce double oxide est d'une couleur brune hépatique; il est impossible de le distinguer, au simple aspect, de l'hydrate manganique, quand celui-ci est réduit en poudre fine. On le trouve dans le règne minéral, et les minéralogistes le désignent sous le nom d'*hausmannite*. Ordinairement on l'obtient, soit en calcinant l'hydrate manganique jusqu'au rouge blanc, opération pendant laquelle il abandonne d'abord de l'eau, puis du gaz oxigène, soit en faisant rougir le carbonate manganeux en vases ouverts. Lorsqu'on verse dessus un acide étendu, surtout de l'acide nitrique, il se transforme en oxide manganeux, qui se dissout, et, comme je le ferai voir plus loin, en hydrate de suroxide qui reste. Les chimistes ont cru pendant long-temps que cette combinaison consistait en oxide manganique, et que l'hydrate manganique était du suroxide de manganèse préparé par la voie humide, jusqu'à ce qu'Arfvedson fit voir qu'il est composé d'oxides manganique et manganeux dans une proportion telle, que le premier contient trois fois plus d'oxigène que le dernier. Il renferme 27,25 pour cent d'oxigène, c'est-à-dire qu'il est composé de près de 69 parties d'oxide manganique, et 31 d'oxide manganeux. C'est probablement de cet oxide que provient la couleur d'améthyste, que le manganèse donne à quelques-uns de ses sels, à l'acide silicique dans l'améthyste, et au verre qui a cette teinte.

3° *Suroxide de manganèse* (manganèse). C'est en calcinant, dans des vaisseaux clos, cet oxide désigné par les minéralogistes sous le nom de *pyrolusite*, qu'on se procure ordinairement le gaz oxigène. Dans cette opération le suroxide se convertit en oxide manganique, ou, quand le feu est plus fort, en oxide manganoso-manganique. Tel qu'on le trouve dans la nature, il est d'un gris d'acier, doué de l'éclat métallique, et cristallisé en aiguilles qui sont réunies en une masse compacte et pesante. Quelquefois on le rencontre à l'état de pu-

reté; mais plus souvent il est mêlé avec d'autres minéraux, tels que le spath-fluor, l'hydrate manganique, l'hydrate ferrique, le quartz et d'autres. Alors il donne, quand on le chauffe, une quantité d'eau assez considérable; mais plus le suroxide est pur, moins il fournit d'eau par la calcination (1).

Le suroxide de manganèse offre, sous le rapport électrochimique, une propriété très-remarquable, celle de conduire l'électricité, et de se charger, à un très-haut degré, de l'électricité négative, quand on le met en contact avec d'autres métaux; et comme le manganèse est un de ceux qui prennent la charge positive la plus forte, quand on les met en contact avec d'autres métaux moins combustibles qu'eux, son suroxide ne le cède en rien à l'argent et à l'or, relativement à la propriété de prendre l'électricité inverse (2). Tous les suroxides ayant

---

(1) Quand on prépare l'oxigène, on obtient presque toujours, une certaine quantité de gaz nitrogène, qui se dégage avant l'oxigène, et qui suit l'eau. Plusieurs chimistes prétendent que cela n'a lieu que quand on opère la calcination dans des vases de grès; mais, malgré que je me sois toujours servi de vases de fer, j'ai constamment obtenu du gaz nitrogène; quelquefois j'ai recueilli une eau acide, et parfois le gaz nitrogène, qui se développait, exhalait sensiblement l'odeur du gaz oxide nitrique. On ignore comment ce nitrogène se trouve dans le minéral. Black dit que le manganèse qui s'oxide dans de l'air renferme, laisse moins de nitrogène que l'air n'en contenait d'abord : d'où résulterait que ce métal absorberait aussi du nitrogène. Si cette remarque est fondée, l'absorption dont il s'agit se rattache probablement à la formation d'une petite quantité d'acide nitrique; car il serait contradictoire avec tout ce que nous savons jusqu'à présent des autres métaux, de supposer que l'un d'eux puisse se combiner avec le gaz nitrogène, comme tel. On pourrait donc admettre, si toutefois il était permis de remplacer l'observation directe par une conjecture, que, dans plusieurs minerais de manganèse, il s'est formé une petite quantité d'un sousnitrate, qui se décompose par la calcination et donne du gaz nitrogène; car il ne paraît pas vraisemblable que le gaz nitrogène entre dans la composition du suroxide de manganèse.

(2) Des disques de manganèse conviennent cependant peu,

probablement les mêmes propriétés électriques, nous voyons par-là comment les rapports électriques primitifs sont changés par l'oxigène. A l'état métallique ils sont bons conducteurs; à l'état de sousoxide, ils continuent encore à l'être jusqu'à un certain point; à l'état d'oxide ou de base salifiable, ils deviennent de très-mauvais demi-conducteurs; enfin, à l'état de suroxide, ils recouvrent leur faculté conductrice; mais alors ils produisent toujours de l'électricité négative dans la pile.

Le suroxide de manganèse est décomposé par les acides avec dégagement de gaz oxigène : quand on opère à froid, il se transforme en oxide manganique; mais à l'aide de la chaleur il abandonne encore plus d'oxigène, et passe à l'état d'oxide manganeux, qui s'unit aux acides pour former des sels manganeux. Si l'on ajoute des substances végétales ou animales, telles que du sucre, de l'acide tartrique ou de l'acide oxalique à un mélange de suroxide de manganèse et d'un acide, ces substances sont détruites par l'oxigène du suroxide, qui est ramené à l'état d'oxide manganeux, sans dégagement d'oxigène.

Berthier a démontré que quand on met digérer l'oxide manganoso-manganique dans de l'acide nitrique concentré, l'oxide manganeux se dissout en laissant une poudre noire, qui est de l'hydrate de suroxide. Cet hydrate est composé de 95,5 parties de suroxide, et de 4,5 d'eau, dont l'oxigène est égal au huitième de celui du suroxide. Berthier a obtenu un autre hydrate de suroxide, en délayant le carbonate manganeux dans de l'eau, exposant le mélange à un courant de chlore, et lavant avec soin la poudre noire qui se produit ainsi. Ce dernier hydrate est formé de 88 parties de suroxide, et 12 d'eau, dont l'oxigène est le tiers de celui du suroxide. Il est cependant très-probable que, dans ce cas, l'analyse a donné un résultat inexact, en ce que la quantité d'oxigène, conte-

---

pour les piles électriques, parce qu'ils sont poreux, et que l'humidité contenue dans les rondelles de carton les pénètre.

nue dans l'eau, aurait dû être le quart de celle du suroxide.

Le suroxide de manganèse est d'un fréquent usage en chimie : on s'en sert pour préparer de l'oxigène, pour fabriquer les chlorures, la dissolution de chlore dont se servent les blanchisseurs, etc. ; dans les verreries, on l'emploie pour enlever au verre la couleur du fer ; mêlé avec de l'eau, il la préserve de la putréfaction dans les voyages sur mer, et on assure qu'il suffit pour cela d'en mettre quelques livres dans chaque tonne d'eau, etc.

Le suroxide de manganèse renferme, sur la même quantité de métal, deux fois autant d'oxigène que l'oxide manganeux, c'est-à-dire que 100 parties de métal en absorbent 57,82 d'oxigène pour le produire : d'où résulte qu'il est formé de 63,36 parties du premier, et 36,64 du second ; sur cette dernière quantité d'oxigène, il abandonne neuf parties quand il est ramené par la calcination à l'état d'oxide manganique, et douze quand il se convertit en oxide manganoso-manganique.

4° *Acides du manganèse.* On connaît depuis très-long-temps un composé qui prend naissance quand on fait fondre de l'oxide manganique dans un vase ouvert, et à une douce chaleur, avec du nitre ou avec de l'alcali caustique. Ce composé a reçu le nom de *caméléon minéral*, parce qu'il arrive souvent que sa dissolution, sans causes apparentes, change du vert au violet, du violet au rouge, et finit par devenir incolore. Plusieurs chimistes se sont occupés d'examiner le caméléon minéral, sans cependant arriver à des résultats satisfaisans ; enfin Chevillot et Edwards reconnurent, en 1818, quelle était sa nature. Ces chimistes ont trouvé que les oxides de manganèse ne donnent point de caméléon, quand on les chauffe, en vase clos, avec de la potasse caustique ; mais que lorsqu'ils sont exposés à l'air, ils absorbent du gaz oxigène, et produisent ce composé. S'il y a un excès d'alcali, on obtient une masse fondue, d'un beau vert-pré, dont

la teinte est si intense, que la plus petite quantité d'oxide manganique suffit pour colorer l'alcali. On a tiré parti de cette propriété de l'oxide manganique, pour reconnaître sa présence dans les minéraux; à cet effet on mêle, sur une feuille de platine, le corps que l'on veut essayer, avec un peu de carbonate potassique ou sodique, et on le chauffe au chalumeau jusqu'à ce que l'alcali soit fondu; si la matière soumise à l'expérience contenait du manganèse, elle est verte. En opérant sur une plus grande quantité d'oxide manganique, la masse que l'on obtient est noire, au lieu d'être verte, et forme avec l'eau une dissolution de belle couleur purpurine, qui donne par l'évaporation des cristaux pourpres. Ces cristaux sont un sel de potasse avec un des acides du manganèse. Chevillot et Edwards, qui ont démontré les premiers l'existence de cet acide, ne sont pas parvenus à l'isoler; mais ils ont trouvé que quand on versait de l'acide sulfurique concentré sur du manganate potassique, il se dégageait un gaz pourpre, qui se condensait en stries rouges sur les parois du vase, mais se transformait en peu d'instans en oxide mangano-manganique. Forchhammer essaya ensuite de préparer cet acide, en précipitant le nitrate plombique par du manganate potassique, et décomposant le précipité à l'aide de l'acide sulfurique étendu, moyen par lequel il obtint effectivement une petite quantité d'acide manganique dissous dans l'eau.

Forchhammer crut s'apercevoir que le manganèse formait deux acides, mais il ne réussit pas à mettre leur existence hors de doute. Mitscherlich au contraire y est parvenu, et nous lui devons même la connaissance de leur composition.

1. *Acide manganique.* Cet acide prend naissance, quand on calcine le suroxide de manganèse avec l'hydrate ou le nitrate de potasse, de soude ou de baryte. Le suroxide est décomposé en acide et en oxide manganiques. Par la présence de l'air ou de l'acide nitrique, il se forme une plus grande quantité d'acide mangani-

que, car ces substances cèdent de l'oxigène à la masse, que l'on traite ensuite par l'eau pour dissoudre le manganate alcalin, dont la dissolution est verte. L'acide manganique n'a pas encore pu être isolé. D'après les expériences de Mitscherlich, les manganates sont isomorphes avec les sulfates et les chromates, et le manganèse est combiné dans l'acide manganique avec trois fois autant d'oxigène que dans l'oxide manganeux. Il est composé de 53,552 parties de manganèse et de 46,448 parties d'oxigène, et sa capacité de saturation est égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme, c'est-à-dire à 15,482.

2. *Acide oximanganique.* Cet acide se forme lorsqu'on cherche à séparer l'acide manganique d'avec une base, en y ajoutant un acide plus fort. On obtient alors un sel à base d'oxide manganeux, et de l'acide oximanganique qui reste dissous dans l'eau, à laquelle il donne une couleur pourpre très-intense. Les sels que forme cet acide sont isomorphes avec les oxichlorates des mêmes bases, et le métal y est combiné avec trois fois et demie autant d'oxigène que dans l'oxide manganeux. La nomenclature des deux acides du manganèse est basée sur celle des acides d'une composition analogue; par conséquent, nous appelons acide manganique l'acide qui correspond par sa composition aux acides sulfurique et chromique, et acide oximanganique, l'acide dont la composition est proportionnelle à celle de l'acide oxichlorique. Mitscherlich vient de prouver que ce dernier est composé de 2 volumes de chlore sur 7 volumes d'oxigène, ce qui établit entre les deux élémens un rapport de 1:3,5, et non de 1:3, comme nous l'avons dit dans le 2e volume (pag. 67). L'acide oximanganique est composé de 42,7045 parties de métal, et de 50,2955 parties d'oxigène. Sa capacité de saturation est égale au septième de cette quantité d'oxigène, ou 7,185.

Les expériences de Mitscherlich n'ayant pas encore été publiées, je ne saurais rien dire de positif sur la

nature de cet acide. Par la méthode de Frommherz, qui consiste à décomposer sous l'eau le manganate de baryte vert, en y faisant arriver un courant de gaz acide carbonique, on n'obtient qu'un oximanganate de baryte avec excès d'acide, dont la baryte peut être précipitée par l'acide sulfurique. Hunefeld a recommandé de décomposer le manganate barytique par l'acide phosphorique, et il prétend être parvenu à obtenir par ce moyen de l'acide exempt de phosphate dissous. Dans ce cas il doit se former des phosphates barytique et manganeux insolubles, pendant que l'acide oximanganique se dissout dans l'eau qui tenait l'acide phosphorique en dissolution. Dans des circonstances favorables l'acide oximanganique est volatil. Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur du manganate potassique vert (caméléon minéral), et qu'on chauffe le mélange jusqu'à 130 degrés, il se forme une vapeur violette, et de l'acide oximanganique distille avec l'acide sulfurique. Ces vapeurs ont une odeur toute particulière, que l'on retrouve dans le gaz acide carbonique, qui se dégage pendant la décomposition du manganate barytique. La dissolution de l'acide oximanganique dans l'eau est d'un violet foncé par réfraction, et d'un rouge carmin-foncé par réflexion ; quand on l'étend de beaucoup d'eau, elle devient d'un rouge carmin-clair. La lumière décompose peu à peu l'acide dissous; la chaleur produit le même effet. Si la liqueur est très-étendue, elle commence à se décomposer dès que la chaleur est arrivée à + 50 degrés; tandis qu'à l'état concentré, on peut la faire bouillir pendant des heures, sans qu'elle éprouve de décomposition notable. L'acide sec abandonne son eau à une température qui ne s'élève pas à + 100 degrés, perd en même temps une partie de son oxigène et se transforme en oxide manganique.

L'oxigène, le nitrogène et le chlore sont sans action sur l'acide oximanganique : l'iode se transforme à ses dépens en acide iodique. Le soufre, le phosphore et le

carbone s'acidifient dans sa dissolution. Un courant de gaz hydrogène décompose cette dissolution ; il en est de même des gaz phosphure et carbure d'hydrogène, de tous les hydracides et du sulfide carbonique. Les oxacides à radical simple ne l'altèrent point, mais elle est décomposée par ceux à radical composé, de même que par tous les acides qui se trouvent à un degré inférieur d'oxidation. Elle oxide plusieurs métaux, même l'argent ; tous les corps organiques la décomposent ; aussi ne peut-on point la filtrer, parce que le papier du filtre la décompose.

L'acide oximanganique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, l'oxide d'argent, etc., des sels bien caractérisés, qui cristallisent et dont la couleur est brun-foncé. Leur solution est d'un rouge de carmin intense.

C'est assurément un fait digne de remarque, qu'un métal si voisin de ceux qui donnent naissance aux alcalis, et dont le premier degré d'oxidation (l'oxide manganeux) constitue une des plus fortes bases salifiables, forme des acides aux plus hauts degrés d'oxidation. Toutefois, la série entière des métaux électropositifs offre une tendance manifeste à l'acidification. Avec une certaine quantité d'oxigène, le métal conserve encore ses propriétés électropositives ; plus d'oxigène diminue en lui ces qualités ; elles disparaissent totalement quand la quantité d'oxigène est encore augmentée ; enfin une plus forte proportion de ce corps renverse leur nature électrique ou, en d'autres termes, dans les degrés inférieurs d'oxidation où le radical prédomine, les rapports électriques de l'oxide sont déterminés par ceux du radical ; tandis que, dans les supérieurs, où l'oxigène prédomine, ces rapports dépendent de ceux de l'oxigène. Les métaux alcaligènes s'arrêtent au point où leurs rapports électropositifs sont détruits dans le suroxide ; mais il serait possible que, par la suite, on découvrît à ces métaux des oxides plus oxigénés et par conséquent électronégatifs. Dans d'autres métaux, l'urane et le fer, par exemple, le premier oxide est une forte base salifiable, tandis que

le second en est une faible, et joue envers les bases les plus fortes le rôle d'un acide faible ; enfin, nous trouvons que le cobalt et le manganèse possèdent un suroxide conducteur de l'électricité, et doué de propriétés électronégatives bien prononcées, semblables à celles des métaux électronégatifs ; tandis que le degré d'oxidation immédiatement supérieur est un acide, en quelque sorte comme si le suroxide avait été le radical de celui-ci.

Sulfures de manganèse. Bergman a cherché en vain à combiner, par la fusion, le soufre avec le manganèse : ce dernier paraît donc partager avec le zinc et le fer la propriété de ne s'unir au soufre qu'à une température si élevée, que celui-ci se volatilise auparavant. Dans la nature, on rencontre quelquefois du sulfure manganeux sous forme d'un minéral noir, compacte, brillant, qui donne par la trituration une poudre verte.

Pour préparer du sulfure manganeux, par la voie sèche, on chauffe un mélange d'oxide manganique et de soufre. Il se dégage du gaz acide sulfureux, et il reste une poudre verte, qui se dissout dans les acides avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Pendant longtemps on l'a regardé comme une combinaison d'oxide manganeux et de soufre.

Par la voie humide on obtient du sulfure manganeux, quand on décompose de l'acétate manganeux par du gaz sulfide hydrique, ou quand on précipite un sel manganeux par un sulfhydrate. Le précipité est d'un bel orange, et prend à l'air, d'abord une couleur de brique, puis une couleur blanche. Recueilli sur un filtre, lavé, séché et chauffé dans un appareil distillatoire, il donne de l'eau et devient vert. On l'a regardé comme un sulfhydrate d'oxide manganeux ; mais, d'après l'opinion que nous avons adoptée, relativement aux rapports du sulfide hydrique et des hydracides, en général, avec les bases, il est plus probable que c'est du sulfure manganeux contenant de l'eau combinée.

Le sulfure manganeux est une sulfobase dont les sels sont un peu solubles dans l'eau. Il est formé de 63,38 parties de métal et 36,12 de soufre.

On ne s'est point occupé des degrés de sulfuration du manganèse qui correspondent aux degrés supérieurs d'oxidation; de sorte qu'on ignore quelles sont leurs propriétés et même s'ils existent.

On obtient un *oxisulfure manganeux* quand on fait passer du gaz hydrogène sur du sulfate manganeux chauffé au rouge. C'est une poudre d'une couleur verte, plus claire encore que celle du sulfure manganeux; elle ne s'altère pas à l'air, et quand on la chauffe doucement elle prend feu et brûle. Elle se dissout dans les acides avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Rougie dans un courant de gaz sulfide hydrique, elle se transforme en sulfure manganeux.

Phosphure de manganèse. On l'obtient facilement par les méthodes ordinaires. Il est blanc, doué de l'éclat métallique, inaltérable à l'air, cassant, à cassure grenue et fusible.

Carbure de manganèse. Quand on chauffe le manganèse, en contact avec du charbon, au point de le fondre, il se combine avec du carbone, à peu près comme le fer, et le composé traité par les acides donne un résidu semblable à celui que laisse la fonte.

Le manganèse se combine aussi avec le *silicium*, lorsqu'on réduit l'acide silicique, en même temps que l'oxide manganique, par le carbone. Le siliciure de manganèse qui s'est formé entre en fusion, et donne un bouton métallique gris d'acier, qui, d'après Sefflrom, est insoluble, même dans l'eau régale, lorsqu'il contient beaucoup de silicium.

Ce métal s'unit à plusieurs autres métaux, tels que l'*or*, l'*argent*, le *cuivre*, l'*étain* et le *fer*. Parmi ces alliages, celui qu'il forme avec le fer mérite le plus d'attention. Le fer se combine aisément avec le manganèse. Une proportion considérable de ce dernier rend le fer plus blanc, dur et cassant; de-là vient que le fer manganésifère est plus propre qu'aucun autre à la fabrication de l'acier. La présence d'un peu de fer dans le manganèse rend ce dernier magnétique, et diminue son oxidabilité à l'air.

On n'a pas pu combiner le manganèse avec le *mer*

cure, le *zinc*, l'*antimoine* et le *plomb*. On ignore encore s'il s'allie à d'autres métaux.

A l'état d'oxide, le manganèse sert, comme je l'ai déja dit, à divers usages chimiques, à donner une couleur d'améthyste aux flux vitreux, et à peindre sur la faïence et sur la porcelaine. On s'en sert, dans les verreries, pour faire disparaître la couleur verte jaunâtre que les matériaux ferrugineux communiquent au verre. Cette action de l'oxide manganique était déja connue des Anciens. Pline l'ancien dit qu'à l'aide du *lapis magnes*, on débarrasse le verre du fer et des couleurs qui le troublent : c'est probablement à la confusion de ce nom avec celui de l'aimant naturel, que le manganèse doit sa dénomination.

20. *Du cérium.*

Le cérium existe, en Suède, dans un minéral de la mine de Bastnäs, près de Riddarhytta, dans le Westmanland. Ce minéral est très-pesant, ce qui l'avait fait appeler *pierre pesante de Bastnäs* (Bastnas schwerstein) par les anciens minéralogistes allemands. Par la suite on lui donna le nom de cérite, d'après le métal qu'il renferme. Ce métal lui-même a été découvert, en 1803, par Hisinger et par moi, et à la même époque par Klaproth, qui décrivit le nouveau corps minéral comme une terre, qu'il appela ochroïte. Hisinger et moi nous lui avons donné le nom de *cérium*, dérivé de celui de Cérès; d'après cela plusieurs chimistes allemands ont cru qu'il fallait le nommer cererium; mais comme l'observation de ces règles est de peu d'importance, et que le nouveau nom est moins agréable à l'oreille et plus difficile à prononcer, j'ai cru devoir maintenir le nom de cerium. Ce métal a été trouvé depuis par Ekeberg, Thomson et Wollaston dans différens minéraux du Groenland. J'ai reconnu qu'il entre toujours comme partie constituante dans la gadolinite; qu'on le rencontre, aux environs de Fahlun, combiné avec de l'acide hydrofluorique, et qu'il entre dans la composition de plusieurs minéraux de ces contrées. Il existe aussi dans l'orthite, minéral assez commun dans le granit scandinave.

Le cérium est difficile à réduire. Vauquelin réduisit du tartrate céreux dans une cornue de porcelaine avec de la suie et de l'huile. Il obtint le métal en petits grains, dont une partie s'était sublimée. Ce métal était gris, cassant, plus dur que la fonte, et soluble seulement dans l'eau régale. D'après les essais de Vauquelin, le cérium se volatilise à une très-haute température. L'oxide céreux n'est pas réduit, quand on le chauffe avec du potassium, et on obtient une poudre grise non métallique, qui est principalement de l'oxide céreux. On n'a pu le réduire de ses dissolutions dans les acides, ni par la pile électrique, ni par le potassium; mais la grande batterie de Children à vingt-deux paires de plaques longues de deux aunes, l'a réduit, volatilisé et brûlé avec un feu très-vif. Mosander a essayé de réduire par le potassium le chlorure céreux anhydre (obtenu en chauffant le sulfure céreux dans un courant de gaz chlore), et il a trouvé que la meilleure manière d'opérer consiste à introduire du sulfure céreux dans une boule de verre soufflée sur une portion de tube barométrique, et à le chauffer dans un courant de gaz chlore parfaitement exempt d'air; du chlorure de soufre se dégage avec l'excès de chlore, et il reste du chlorure céreux. On fait alors passer des vapeurs de potassium sur le chlorure, qu'on a soin de chauffer, et l'on continue ainsi, jusqu'à ce que le potassium ne soit plus absorbé. On coupe ensuite la boule, et on la jette dans de l'alcool ayant une pesanteur spécifique de 0,84. Le chlorure potassique est dissous, ainsi qu'une portion de potassium, qui s'oxide, tandis que le cérium reste; cependant il s'en oxide une petite quantité, et il faut tenir l'alcool à 0° pour affaiblir l'action, et l'arrêter aussitôt que le chlorure potassique est dissous. On exprime alors le cérium et on le sèche dans le vide. Il se présente sous forme d'une masse pulvérulente, d'un brun chocolat foncé, qui donne sous le brunissoir un trait métallique d'un gris foncé. Il ne peut servir de conducteur entre un couple hydroélectrique, et s'oppose au passage de l'électricité. Chauffé

à l'air, il s'enflamme, avant d'être arrivé au rouge, brûle avec vivacité et passe à l'état d'oxide cérique. Mosander pense que le cérium pulvérulent est rouge; car quand on l'obtient mêlé avec un sel basique, ce qui arrive quelquefois, et qu'on le traite par un acide étendu, la couleur de la portion qui n'est pas dissoute, passe par toutes les nuances du rouge, à mesure que la quantité de métal diminue, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus que le sel basique incolore. A l'air libre, le cérium est oxidé par l'humidité atmosphérique, et il exhale alors une odeur d'hydrogène fort désagréable, semblable à celle que répand le manganèse. Il s'oxide rapidement dans l'eau, en dégageant du gaz hydrogène, surtout quand l'eau est un peu chaude. L'eau n'en devient pas alcaline; les acides même les plus faibles accélèrent singulièrement la décomposition de ce liquide.

D'après ce qui précède, nous ne sommes pas fixés sur la nature des globules métalliques sublimés que Vauquelin a obtenus.

Oxides de cérium. On connaît au cérium deux degrés d'oxidation: l'oxide céreux et l'oxide cérique.

1° *Oxide céreux.* On l'obtient en faisant bouillir avec de l'eau régale le cérite, qui, d'après l'analyse de Hisinger, est composé de 68,6 parties d'oxide céreux, 18 d'acide silicique, 1 $\frac{1}{4}$ de chaux, 2 d'oxide ferrique, et 9 $\frac{1}{2}$ d'eau. La dissolution est évaporée à siccité, et chauffée doucement, après quoi on redissout la masse dans l'eau, et on ajoute à la liqueur du benzoate ammonique; le précipité qui se forme est du benzoate ferrique. On verse dans la liqueur, de l'ammoniaque caustique, qui précipite un mélange d'oxide céreux et d'oxide cérique. Ce précipité est dissous dans l'acide hydrochlorique, la dissolution évaporée à siccité, et le résidu calciné dans une cornue, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore sensible à l'odorat. Le sel qui reste est dissous dans l'eau, et précipité par la potasse caustique; le précipité obtenu de cette manière est de l'*hydrate céreux*, qui jaunit rapidement au contact de l'air.

On n'est pas encore parvenu à obtenir de l'oxide céreux sec ou anhydre. Si l'on essaie de calciner du carbonate céreux dans des vases distillatoires, on obtient un résidu jaune, renfermant de l'oxide cérique, formé aux dépens d'une partie de l'acide carbonique. On obtient le même corps jaune, qui est une combinaison des deux oxides, quand on fait rougir l'oxide cérique dans du gaz hydrogène.

D'après l'analyse de Hisinger, l'oxide céreux est composé de 85,18 parties de métal, et de 14,82 d'oxigène, ou de 100 parties du premier, et de 17,40 du second.

2° *Oxide cérique.* On l'obtient quand on décompose du nitrate céreux par la calcination, ou qu'on fait rougir à l'air libre le carbonate céreux. Après avoir été calciné, cet oxide est d'un rouge brique et pulvérulent. Les acides le dissolvent facilement. Chauffé avec de l'acide hydrochlorique, il dégage du chlore. Fondu dans la flamme extérieure avec du borax ou du phosphate ammonico-sodique, il se dissout en un verre limpide, qui est d'un rouge foncé, tant qu'il est chaud, mais qui perd cette couleur en refroidissant. Dans la flamme intérieure, le verre devient incolore. Si l'on fait fondre un globule vitreux et transparent d'oxide cérique et de borax avec un globule également limpide du même oxide dissous dans du phosphate ammonico-sodique, ils deviennent opaques. Si l'on prend plus d'oxide que le flux n'en peut dissoudre, il se mêle avec le verre et produit un émail jaunâtre. Quand on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel cérique, il se précipite une matière mucilagineuse, d'un jaune clair, qui est l'*hydrate cérique*, et qui devient d'un jaune foncé par la dessiccation. L'ammoniaque versée dans la dissolution d'un sel cérique, en précipite ordinairement un soussel. Les alcalis caustiques ne dissolvent l'hydrate cérique, ni par la voie sèche, ni par la voie humide, mais les carbonates alcalins dissolvent une petite quantité de cet hydrate, en prenant une couleur jaune.

L'oxide cérique est formé de 79,30 parties de cé-

rium, et 20,70 d'oxigène, ou de 100 parties du premier, et 26,10 du second, c'est-à-dire qu'il contient une fois et demie autant d'oxigène que l'oxide céreux.

On obtient de l'*oxide céroso-cérique*, quand on calcine de l'oxide cérique dans un courant de gaz hydrogène, ou quand on décompose, soit l'oxalate, soit le carbonate céreux, par la distillation sèche au rouge blanc. C'est une poudre d'un jaune citrin, qui se dissout dans l'acide hydrochlorique avec dégagement de chlore, et qui se transforme en oxide cérique par la combustion à l'air libre. On ignore encore dans quelle proportion les deux oxides s'y trouvent combinés.

Sulfure de cérium. Ce corps a été obtenu, pour la première fois, par Mosander. Quand on chauffe du cérium dans de la vapeur de soufre, il prend feu, brûle et se convertit en sulfure. Le sulfure de cérium peut être préparé par deux procédés différens, et son aspect varie suivant la méthode d'après laquelle il a été préparé.

Lorsqu'on fait passer à la chaleur rouge du sulfide carbonique sur du carbonate céreux, on obtient un sulfure qui est rouge, semblable au minium, poreux et léger. L'air et l'eau ne lui font subir aucune altération.

Quand on fond de l'oxide cérique avec un grand excès de sulfure de potassium dans un vase couvert, et à la chaleur du rouge blanc, et qu'ensuite on enlève le sulfure de potassium avec de l'eau, il reste du sulfure de cérium, sous forme de très-petites paillettes jaunes et brillantes, qui ont de la ressemblance avec l'or musif pulvérisé, et qui, examinées au microscope, paraissent jaunes et translucides.

Ces deux sulfures qui diffèrent l'un de l'autre quant aux caractères extérieurs, se dissolvent facilement dans les acides avec dégagement de gaz sulfide hydrique et sans résidu de soufre. Le sulfure jaune laisse parfois quelques légères traces de ce dernier corps, mais qui ne paraissent point entrer d'une manière essentielle dans sa composition. Le sulfure de cérium est composé de 74 parties de cérium, et 26 parties de soufre.

Le cérium a encore un autre degré de sulfuration,

qui correspond, par sa composition, à l'oxide cérique; mais il n'a pas été possible de l'isoler, et on n'a pu l'obtenir qu'en combinaison avec des sulfures électronégatifs, à l'état de sulfosel. Lorsqu'on essaie de précipiter un sel cérique par du sulfure de potassium, on obtient un mélange d'hydrate céreux et de soufre.

On obtient un *oxisulfure de cérium* quand on distille du carbonate céreux avec du soufre, ou qu'on le calcine dans un courant de gaz sulfide hydrique. C'est une poudre verdâtre que les acides dissolvent avec dégagement de gaz sulfide hydrique et dépôt de soufre. Ordinairement cet oxisulfure est mêlé avec un peu de sous-sulfate céreux.

Du phosphore, qu'on a introduit dans une dissolution neutre et concentrée de chlorure céreux, se recouvre peu à peu d'une pellicule, dont on peut aisément le débarrasser en le faisant fondre dans de l'eau chaude. Cette pellicule se décompose à l'air libre, donne de l'acide phosphoreux, et laisse du phosphate céreux; mais elle paraît n'être qu'un mélange de phosphate et de phosphore; car, d'après les essais de Mosander, on ne parvient même pas à combiner le cérium métallique avec le phosphore, en le chauffant dans la vapeur de ce dernier.

Quand on expose le phosphate céreux, dans un creuset brasqué, à une chaleur violente, il s'agglomère, d'après Mosander, mais il n'est ni fondu, ni réduit à l'état de phosphure de cérium.

L'oxide cérique, distillé avec de l'huile dans une cornue de porcelaine, donne, d'après Laugier, une poudre noire, qui est du *carbure de cérium*. Si on retire cette poudre encore chaude, elle prend feu, brûle sans flamme et se convertit en oxide cérique. Mosander a trouvé qu'en distillant de l'oxalate céreux dans une cornue de porcelaine, et traitant le résidu par les acides, il reste du carbure de cérium noir, qui n'est pas attaqué par l'acide, mais qui, séché et chauffé, brûle avec vivacité et laisse de l'oxide cérique. On obtient le même car-

bure en calcinant doucement le tartrate de cérium. Il brûle sans changer de poids, de sorte qu'il paraît être un quadricarbure.

Séléniure céreux. On l'obtient en calcinant le sélénite céreux dans un courant de gaz hydrogène. Si le sel contient du sélénite cérique en mélange, il se sublime un peu de sélénium. Le séléniure céreux se présente sous forme d'une poudre rouge brunâtre, qui répand à l'air l'odeur du sélénide hydrique, qui n'est point décomposée par l'eau, mais se dissout dans les acides avec dégagement de gaz sélénide hydrique. Chauffé à l'air, il brûle, un peu d'acide sélénieux se sublime, et il reste un sous-séléniate blanc, pulvérulent, très-peu soluble dans les acides.

Les alliages de cérium sont peu connus. Gahn réduisit l'oxide cérique par le carbone en y ajoutant, dans une expérience, de l'oxide ferreux, et, dans l'autre, de l'oxide plombique. Le premier mélange donna une masse grise, poreuse, prenant l'aspect métallique sous la lime, attirable à l'aimant et très-aigre. L'autre mélange donna une masse noire, peu cohérente, qui, frottée sur du papier avec une sanguine polie, acquit du brillant métallique. Cette masse, enveloppée seulement dans du papier, s'est conservée sans altération pendant un laps de dix-neuf années.

DES SELS.

L'histoire des sels était désignée par les anciens chimistes sous le nom de *Halurgie*. C'est une partie fort importante de la chimie.

Autrefois on appelait *sel* tout corps soluble dans l'eau, et on finit par admettre que tout corps soluble dans moins de cinq cents fois son poids d'eau, était un sel. On rangea ainsi dans cette classe des corps doués des propriétés les plus opposées, tels que des acides, des alcalis, des matières végétales et animales.

Plus tard on restreignit la dénomination de sel aux combinaisons des oxides électronégatifs ou acides avec les oxides électropositifs ou bases salifiables. La plus ou moins grande analogie que ces composés ont avec le sel marin, fut l'origine de la dénomination qu'on donna à la classe entière. On regardait alors le sel marin comme composé d'un oxacide à radical inconnu, l'acide muriatique, et d'un oxide métallique, la soude. Mais il a été prouvé, par des recherches ultérieures, que cette manière de voir était inexacte, et que le sel marin ne contenait point d'oxigène. Dès-lors plusieurs chimistes ont cessé de le considérer comme un sel, et l'ont exclu de cette classe ; mais c'est une inconséquence qu'il est facile d'éviter, en étendant la signification du mot *sel* au-delà des combinaisons des corps oxidés.

Je répéterai ici ce que j'ai déja dit précédemment, que les sels se divisent, d'après leurs principes constituans, en deux classes, savoir :

1° En *sels haloïdes*, qui sont composés immédiatement d'un métal et d'un corps halogène.

2° En *sels amphides*, qui sont composés d'un oxide, d'un sulfure, d'un séléniure ou d'un tellurure, et d'un acide, d'un sulfide, d'un sélénide ou d'un telluride.

Les sels de la seconde classe ne sont donc pas immédiatement composés de corps simples, mais renferment une combinaison électropositive d'un corps basigène, c'est-à-dire une base, unie à un composé électronégatif du même corps basigène. Nous appelons ces sels, d'après le corps basigène qu'ils contiennent, *oxisels*, *sulfosels*, *sélénisels* ou *tellurisels*, suivant que le corps basigène est l'oxigène, le soufre, le sélénium ou le tellure.

Du reste, la nomenclature des sels est généralement tirée de celle de leurs principes constituans. On fait du nom du corps électronégatif un substantif, auquel on donne la terminaison en *ure*, quand il s'agit de corps halogènes (par exemple, chlorure, fluorure, etc.); en *ate*, quand il est question d'acides de sulfides, etc., terminés en *ique;* et en *ite* pour les acides sulfides, etc., qui terminent en *eux*. Les sels des acides sulfurique et hyposulfurique sont appelés *sulfates et hyposulfates;* ceux au contraire des acides sulfureux et hyposulfureux portent le nom de *sulfites* et *hyposulfites*. D'après les différens basigènes, on distingue ces sels, en faisant précéder leur nom de celui du corps basigène, et disant, par exemple, *oxicarbonate*, *sulfocarbonate*, *sélénicarbonate*, *telluricarbonate*. Mais comme les oxisels sont les plus répandus, qu'on les a connus longtemps avant les autres, et qu'autrefois on ne joignait pas à leur nom celui du corps basigène, nous supprimerons ordinairement le mot *oxi* dans leur nomenclature. Ainsi, toutes les fois que le nom d'un sel ne commence pas par celui du corps basigène, la combinaison est un oxisel.

Pour indiquer, dans les noms des sels, les différentes bases et leurs divers degrés de combinaison avec le corps basigène, nous employons le même nom adjectif, que pour désigner les oxides, les sulfures, etc. Ainsi le sulfate ferreux est la combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxide ferreux; le sulfate ferrique, la combinaison du même acide avec l'oxide ferrique; nous disons de même *chlorure cuivreux*, *chlorure cuivrique*, suivant que le chlorure résulte de la décomposition de l'acide

hydrochlorique par l'oxide cuivreux, ou par l'oxide cuivrique (1). Nous disons également sulfarséniate ferreux, et sulfarséniate ferrique, pour désigner les combinaisons du sulfide arsenique avec les sulfures ferreux et ferrique. Pour les détails ultérieurs de cette nomenclature, je renvoie à ce qui a été dit au commencement du premier volume.

Les principes constituans d'un sel se combinent assez souvent entre eux en plusieurs proportions, et produisent ainsi des composés dont les propriétés varient. Quand on mêle peu à peu un oxacide ou un hydracide avec des proportions faibles de base, par exemple, d'un alcali, il arrive un moment où cet acide a perdu sa saveur aigre et la propriété de rougir le papier de tournesol; et l'alcali, sa saveur alcaline, et son action sur les couleurs végétales jaunes, rouges ou bleues. On ne reconnaît plus alors ni l'acide ni l'alcali, et la nouvelle combinaison a une saveur particulière, désagréable, souvent semblable à celle que nous appelons salée, mais variable suivant la nature des principes constituans, et tantôt amère, tantôt piquante, styptique, sucrée, métallique, hépatique, etc. Dans ce cas on dit que les principes constituans du sel sont *saturés* ou *neutralisés* (2).

Pour déterminer le point de saturation, on emploie des bandelettes de papier teintes de diverses couleurs végétales. Cependant on ne saurait se procurer, par ce moyen, un sel absolument neutre, parce qu'on ajoute toujours un peu trop d'un des constituans. Dans la plupart des cas, on obtient un sel parfaitement neutre, en

---

(1) Jusqu'à present, les chimistes ont employé les expressions protosulfate et deutosulfate de fer, protochlorure et deutochlorure, ou chlorure et bichlorure de cuivre, etc.; mais cette nomenclature ne permet pas d'indiquer avec facilité les différens degrés de neutralité des sels.

(2) Je dois faire observer, à ce sujet, que le mot *saturer* est d'un emploi bien plus étendu que le mot *neutraliser*. On peut dire que l'eau est saturée d'un sel, mais on ne peut pas dire qu'elle en est neutralisée. Ce dernier terme ne sert que pour exprimer la saturation réciproque des bases et des acides.

évaporant la liqueur jusqu'au point de cristallisation ; alors la combinaison neutre cristallise. Mais plusieurs sels ne jouissent pas de la propriété de cristalliser ; ils se réduisent par l'évaporation en une masse saline, ou en un vernis translucide, semblable à la gomme. Enfin il est des sels tout-à-fait insolubles dans l'eau.

Certains sels ont la propriété de cristalliser avec un excès déterminé d'acide. La saveur de ces sels est aigre ; ils réagissent comme des acides, et portent, pour cette raison, le nom de *sels acides*, ou *sursels*. Les bases y sont ordinairement combinées avec une fois et demie, deux, trois ou quatre fois autant d'acide qu'il y en a dans le sel neutre, et d'après ce qu'on sait jusqu'à présent, il n'y a pas de degrés intermédiaires entre ces nombres. Wollaston a fait connaître une expérience fort simple, servant à constater ces multiples dans la composition des sursels. On pèse, par exemple, deux parties égales de suroxalate potassique, on réduit l'une en cendre, et l'on se sert de cette cendre pour saturer l'autre, qui s'en trouve parfaitement neutralisée. Le sursulfate potassique et le surtartrate potassique sont des sels de ce genre.

D'autres sels ont la propriété de cristalliser ou de se précipiter avec un excès de base. On leur a donné le nom de *sels basiques* ou *soussels*.

Quelquefois deux sels se combinent l'un avec l'autre : il en résulte des *sels doubles*.

1° *Sels haloïdes*. L'opinion des chimistes est encore partagée relativement à la question de savoir si les hydracides des corps halogènes se combinent ou non avec les bases, et il ne paraît pas possible de résoudre cette question avec certitude. Mais ce qu'il y a de sûr, c'est que, soit qu'il existe des sels à hydracide ou non, les phénomènes sont les mêmes dans les deux cas, en sorte qu'il peut être indifférent d'admettre ou de rejeter l'existence de ces sels, pourvu qu'on reste toujours conséquent à l'opinion qu'on a une fois adoptée. Il me paraît bien plus simple de ne pas admettre l'existence de ces combinaisons : toutefois je conviens qu'il y a quelques cas qui semblent parler en sa

faveur. Je rapporterai cependant les principales raisons qui s'opposent à cette manière de voir. Gay-Lussac a trouvé que quand on met, par exemple, de l'oxide mercurique en contact avec de l'acide hydrocyanique, il se dégage de l'eau, et on obtient un corps qui était considéré autrefois comme du prussiate mercurique, mais qui ne contient, d'après les recherches de ce chimiste, ni oxigène, ni hydrogène, et n'appartient par conséquent pas à la classe des oxisels, quoiqu'il ressemble beaucoup aux combinaisons de l'oxide mercurique avec les oxacides. Si l'on mêle de l'oxide mercurique avec de l'acide hydrocyanique aqueux, on ne voit plus, à la vérité, la séparation de l'eau s'effectuer; mais quand on évapore la dissolution au point de la faire cristalliser, on obtient également la combinaison dont il vient d'être parlé, et qui ne renferme ni oxigène ni hydrogène. Il est donc constant que l'acide hydrocyanique décompose l'oxide mercurique; l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxigène de l'oxide, le cyanogène avec le métal, absolument comme il arriverait à l'oxide mercurique traité par le sulfide hydrique, avec la seule différence que le cyanure de mercure se dissout dans l'eau, tandis que le sulfure de mercure est insoluble. Maintenant nous ignorons si le cyanure de mercure, en se dissolvant dans l'eau, décompose celle-ci et se transforme en hydrocyanate mercurique; mais cette question est jusqu'à présent sans aucune importance pour nous, car l'affinité qui produirait cet effet est tellement faible, que la tension de l'eau à l'air libre suffit pour la vaincre totalement. On peut donc dire que les décompositions et les recompositions de l'eau se font avec tout autant de facilité que si elles n'avaient pas lieu. Quand on neutralise de l'acide hydrosulfocyanique, qui est un liquide doué de propriétés acides très-prononcées, avec du carbonate potassique, les phénomènes sont les mêmes qu'avec un oxide quelconque; l'acide carbonique se dégage avec effervescence, et la réaction acide diminue à chaque nouvelle addition d'alcali, jusqu'à ce que la liqueur

soit parfaitement neutre. Lorsque cette liqueur est assez concentrée, on obtient un sel cristallisé, qui ressemble tellement au nitre, qu'on pourrait le confondre avec lui. Ces cristaux ont une saveur piquante, légèrement salée, absolument comme le salpêtre, ils entrent facilement en fusion, sans donner de l'eau; et quand la masse fondue est à l'abri de l'air, on peut la chauffer au rouge sans qu'elle se décompose. Mais ce corps, qui a une ressemblance si extraordinaire avec les oxisels, ne contient pas d'oxigène, il résulte de la combinaison du potassium avec le sulfocyanogène. L'acide hydrosulfocyanique a donc été décomposé pendant la saturation, son hydrogène s'est uni à l'oxigène de la potasse, et il s'est formé du sulfocyanure de potassium soluble. La même chose arrive quand on mêle une dissolution de soude caustique (oxide de sodium) avec de l'acide hydrochlorique concentré; la base et l'acide se neutralisent réciproquement, il se dégage de la chaleur par l'effet de la combinaison, et il se précipite une poudre saline qui est du chlorure sodique, et qui ne contient ni oxigène, ni hydrogène; ce qui reste dans la liqueur se transforme par l'évaporation en la même combinaison. Si donc il existait un hydrochlorate sodique, ce sel ne pourrait subsister que dissous, et quand la dissolution se dessécherait à l'air, l'oxigène et l'hydrogène qui entrent dans la composition de la base et de l'acide, s'uniraient pour former de l'eau, par le seul fait de la tension de l'eau, qui cependant ne pouvait produire cet effet, tant qu'elle n'avait pas pris naissance elle-même.

Voici encore un exemple. Le ferro-prussiate de potasse cristallisé (cyanure ferreux et potassique) renferme précisément la quantité d'eau qui est nécessaire pour produire de la potasse et de l'oxide ferreux avec le potassium et le fer qu'il renferme, et de l'acide hydrocyanique avec le cyanogène. Mais cette eau se volatilise à la température ordinaire de l'air, quand ce dernier est bien sec, ou dans le vide, et laisse une combinaison de cyanure ferreux et de cyanure potassique, qui ressemble entièrement à un sel effleuri. Peut-on supposer que

l'oxigène se sépare de la potasse et l'hydrogène de l'acide par la seule suspension de la pression atmosphérique, ou par l'absence de la vapeur aqueuse dans l'air, et n'est-il pas plus naturel de regarder cette eau comme de l'eau de cristallisation?

Tous ces phénomènes démontrent suffisamment qu'il est bien plus vraisemblable, dans la plupart des cas, que les hydracides ne s'unissent pas comme tels aux bases, mais qu'ils en sont décomposés. Les propriétés acides dont ils sont doués ne consistent donc pas en ce qu'ils saturent les bases, mais en ce qu'ils les détruisent dans leur qualité de base. Il suit de-là que la propriété de jouer le rôle d'acide ne tient ni à la substance, ni à la manière dont la combinaison a lieu, et indique seulement un état contraire à la propriété d'être base. Dans les hydracides, elle dépend donc à la fois de la grande oxidabilité de l'hydrogène et de l'affinité du radical de l'acide pour celui de la base. De-là vient que le radical d'un hydracide a très-peu de propriétés acides, ou en est tout-à-fait dépourvu, parce qu'il ne peut désoxider les bases sans le concours de l'hydrogène.

En comparant les combinaisons des oxacides avec les bases, à celles des hydracides avec les bases, nous trouvons, comme il a déja été dit précédemment, qu'il existe entre elles une analogie si grande, qu'on ne pourrait les ranger dans des classes différentes de corps, sans méconnaître entièrement leurs propriétés naturelles. Mais, sous le rapport théorique, il existe une différence énorme entre les combinaisons des oxibases avec les oxacides, et les combinaisons de corps combustibles avec les radicaux combustibles des hydracides. La théorie pourrait donc comporter de certaines choses que la nature renierait.

Dulong a tenté de faire disparaître cette contradiction, en considérant tous les *acides aqueux* comme des *hydracides*, c'est-à-dire en attribuant à l'acide la quantité d'oxigène contenue dans l'eau, et formant, avec l'oxigène et le radical combustible de l'acide, le radical

d'hydrog :

composé d'un hydracide, c'est-à-dire un corps halogène. Ainsi l'acide sulfurique aqueux serait, suivant lui, un hydracide composé d'hydrogène et d'un corps halogène, qui contiendrait, sur la même quantité de soufre, un tiers plus d'oxigène que l'acide sulfurique anhydre. Quand cet hydracide se combine avec un métal, le potassium par exemple, l'hydrogène seul est mis en liberté, et le potassium s'unit au corps halogène composé. La combinaison ainsi obtenue ne doit pas être considérée, d'après cette théorie, comme formée de potasse et d'acide sulfurique anhydre, mais comme composée de potassium et du radical de l'hydracide. Quand cet acide est mis en contact avec de la potasse, celle-ci est réduite à l'état de potassium par l'hydrogène de l'acide, et il se *forme* de l'eau, laquelle, par conséquent, n'est point simplement *séparée* de l'acide.

Certes, Dulong a rendu un grand service à la science en rétablissant, par ces vues, l'harmonie dans la théorie des combinaisons salines, qui paraissait être détruite par les idées nouvelles sur la nature de l'acide hydrochlorique, et en général par les phénomènes produits par les hydracides, et l'existence des sels haloïdes.

Dans le nombre des analogies surprenantes qu'on remarque entre les oxisels et les sels haloïdes, il faut encore compter la propriété que possèdent ces derniers de former des sels acides et des soussels, dont la ressemblance avec les oxisels correspondans est si grande, qu'on pourrait se laisser entraîner par elle, à admettre la même composition dans tous.

Des *sels haloïdes acides* se forment, lorsqu'un sel haloïde neutre se combine avec l'hydracide du corps halogène qu'il contient, de manière à produire un sel susceptible de se séparer sous forme solide: par exemple, lorsque du fluorure potassique se combine avec de l'acide hydrofluorique, ou que du chlorure aurique produit un sel cristallisable avec de l'acide hydrochlorique. Ces sels acides ne sont cependant pas nombreux : nous les appelons, pour éviter des noms trop longs, *fluorure potassique acide*, *chlorure aurique acide*.

Les *sels haloïdes basiques* sont plus communs. Ils se forment toutes les fois qu'un sel haloïde neutre se combine avec l'oxide du métal contenu dans le sel, par exemple, quand le chlorure plombique s'unit à l'oxide plombique. Ces soussels offrent les mêmes multiples de la base salifiable, c'est-à-dire de l'oxide, que les oxisels basiques, de sorte que l'oxide peut contenir, ou la même quantité, ou deux, trois, cinq fois autant de métal que le sel haloïde neutre, avec lequel il est combiné. On les appelle *basique*, *bibasique*, *tribasique*, d'après les multiples de l'oxibase, quand ces multiples sont, par exemple, 1, 2, 3. Ainsi on dit chlorure plombique basique, bibasique, etc. On chercherait inutilement à distinguer, par le seul aspect, ces sels basiques des oxisels basiques : par exemple, le sous-sulfate ferrique qui contient de l'eau, ressemble parfaitement à la combinaison de chlorure et d'oxide ferriques qui contient de l'eau (c'est-à-dire au sous muriate d'oxide de fer, suivant l'ancienne théorie).

Il faut remarquer en outre, au sujet des sels haloïdes, que les métaux qui possèdent deux oxides salifiables, ont toujours deux sels haloïdes proportionnels aux deux oxisels ; et que quand ces sels passent à l'état de sels basiques, l'oxide moins oxigéné ne se combine jamais avec le sel haloïde qui correspond à l'oxide plus oxigéné, ni l'oxide plus oxigéné avec le sel qui correspond à l'oxide moins oxigéné ; tout est donc absolument de même que pour les oxisels.

Les *sels haloïdes doubles* se forment :

1° Par la réunion de deux sels haloïdes dans lesquels le corps halogène est le même, mais où les métaux jouissent de propriétés électriques opposées : par exemple, par la combinaison du chlorure potassique avec le chlorure aurique, du fluorure potassique avec le fluorure silicique, etc. La nomenclature de ces sels doubles présente des difficultés, quand on veut unir la brièveté à la clarté. On peut dire *chlorure double aurique et potassique*, *fluorure double silicique et potassique*, ou *chlorure aurico-potassique*, *fluorure si-*

lico-potassique. Dans ce dernier cas, si les bases ne sont pas au même degré de combinaison, on dit, par exemple, *chlorure ferroso-potassique et chlorure ferrico-potassique*, pour désigner les combinaisons du chlorure potassique avec le chlorure ferreux ou ferrique.

2° Par la combinaison de deux sels haloïdes, contenant le même métal avec des corps halogènes différens : tels sont les sels doubles de fluorure et de chlorure barytiques, de fluorure et de chlorure plombiques, qu'on appelle *chloro-fluorure barytique*, *chloro-fluorure plombique*.

Mais il y a encore une espèce de sels doubles, qui sont formés d'un sel haloïde et d'un oxisel. De ce genre sont, par exemple, la combinaison du chlorure plombique avec le carbonate plombique, celle du fluorure calcique avec le silicate calcique, du fluorure aluminique avec le silicate aluminique (topaze), et les sels doubles découverts depuis peu par Woehler, qui résultent de la combinaison du nitrate argentique, soit avec du cyanure argentique, soit avec du cyanure mercurique. L'existence de ces sels doubles démontre assez combien il serait inexact de ne point considérer les sels haloïdes comme des sels (1).

---

(1) Avant de quitter cette partie importante de la chimie théorique, je vais exposer en peu de mots les opinions reçues autrefois, et maintenant abandonnées, sur la nature des sels haloïdes, et principalement sur celles des muriates. Les anciens chimistes regardaient les muriates comme des oxisels. Quand on décomposait le sel marin par l'acide sulfurique aqueux, on admettait que ce dernier, en vertu d'une affinité plus forte pour la soude, qu'on supposait être combinée dans le sel marin avec l'acide muriatique, chassait celui-ci, qui se combinait avec l'eau de l'acide sulfurique, pour donner naissance à de l'acide muriatique aqueux, qui se dégageait à l'état de gaz. L'acide hydrochlorique des chimistes modernes est donc identique avec l'acide muriatique aqueux des anciens. L'acide muriatique proprement dit de ceux-ci, qui resterait, si l'on supposait le gaz acide privé d'eau, ou l'acide que l'on admettait être combiné dans le sel marin avec la soude, ne pouvait pas être obtenu à l'état isolé. On pensait que cela tenait à ce que les affinités de cet acide étaient trop

II. *Sels amphides.* Parmi ces sels on n'en a examiné jusqu'à présent que deux espèces, les oxisels et les sulfosels. Quant aux deux autres, nous savons seulement qu'elles existent.

---

fortes pour pouvoir être vaincues par une affinité simple, et à ce qu'il fallait toujours la présence d'un corps oxidé, avec lequel l'acide muriatique pur pût se combiner, comme, par exemple, l'eau de l'acide sulfurique aqueux, ou même seulement la présence de l'oxigène, avec lequel l'acide passât à un degré supérieur d'oxidation, constituant ce qu'on appelle aujourd'hui le chlore. Cherchait-on, au contraire, à réduire le gaz acide muriatique, c'est-à-dire l'acide muriatique aqueux, au moyen d'un corps doué d'une puissante affinité pour l'oxigène, tel que le potassium, l'hydrogène contenu dans l'eau de l'acide muriatique se réduisait seul et se dégageait, tandis que l'acide muriatique anhydre se combinait avec la potasse produite, de manière à donner naissance à un muriate, sel dans lequel l'affinité de la base pour l'acide, s'ajoutant à celle de l'oxigène pour le radical de l'acide, rendait cette dernière insurmontable. Nécessairement la potasse était en quantité précisément suffisante pour la saturation de l'acide muriatique; car l'eau des acides aqueux contient, ainsi que nous l'avons vu, autant d'oxigène que chaque base, par laquelle on neutralise l'acide. Mais lorsqu'on essayait à decomposer le degré supérieur d'oxidation de l'acide muriatique (le gaz acide muriatique oxigéné) au moyen du potassium, celui-ci y trouvait justement la proportion d'oxigène necessaire à la formation de la quantité de potasse qu'il fallait pour saturer l'acide muriatique supposé, et le convertir en sel. Ainsi cette théorie était en quelque sorte basée sur l'impossibilité de reduire l'acide muriatique par cette voie.

Il résulte de ce que nous venons de dire, que cet ordre de choses était réellement possible, et que comme il s'accorde en tous points avec les lois des proportions chimiques, si bien qu'on pouvait prévoir à *priori* les combinaisons de l'acide muriatique avec l'oxigène, l'eau et les bases salifiables, et déterminer avec certitude la formation de sels neutres et des sous-sels, ainsi que leur composition quantitative; il fallait les motifs les plus convaincans pour abandonner la théorie reçue, et en adopter une autre, qui, quand elle fut développée pour la première fois, semblait avoir si peu d'analogie avec ce que l'on croyait savoir sur la nature et sur la composition des sels.

Le chlore était regardé comme un degré supérieur d'oxidation de l'acide muriatique, résultant de la combinaison du radical inconnu avec une fois et demie autant d'oxigène qu'en contenait l'acide muriatique, dont la capacité de saturation semblait permettre de calculer, avec beaucoup de probabilité, la quantité

I. *Oxisels.* Cette classe renferme le plus grand nombre des corps sur lesquels la chimie s'exerce. Ils sont *acides*, *neutres* ou *basiques*. Les oxisels acides sont désignés par les multiples de l'acide. Quand la base est

---

d'oxigène qu'il contenait, et qui était double de celle de la base par laquelle il était neutralisé. Dans l'oxide de chlore, on admettait deux fois autant d'oxigène que dans l'acide muriatique, et comme, ni le chlore, ni l'oxide de chlore ne pouvaient être combinés avec des corps oxidés, sans produire dans ceux-ci une transmutation de l'oxigène, ce qui est une propriété caractéristique des suroxides, je me trouvai conduit à considérer le chlore d'après l'ancienne théorie, et à le désigner par le nom de suroxidule, et l'oxide de chlore par celui de suroxide du radical de l'acide muriatique. Les acides du chlore étaient considérés comme des degrés d'oxidation plus élevés encore, et appelés acide muriatique oxigéné, acide muriatique hyperoxigéné ou suroxigéné. Assurément ce corps offrait une particularité dont aucun autre ne fournissait l'exemple, celle de constituer, par son premier degré d'oxidation, un puissant acide, tandis que le deuxième et troisième étaient dépourvus de la propriété de s'unir aux oxides, et que les trois suivans formaient des acides.

Thénard et Gay-Lussac démontrèrent, les premiers, que l'analyse ne pouvant constater la présence de l'oxigène, ni dans l'acide muriatique, ni dans l'acide muriatique oxigéné (le chlore), les choses pouvaient se passer autrement qu'on ne l'avait pensé jusqu'alors. A cette occasion, ils posèrent les bases de la théorie actuelle sur le chlore et ses combinaisons; toutefois ils accordèrent que l'ancienne hypothèse avait en sa faveur l'analogie parfaite des muriates (chlorures) avec les oxisels en général. Humphry-Davy s'occupa de cet objet à la même époque (en 1810), et s'attacha à prouver, par des recherches très-intéressantes, que la seule manière exacte d'envisager la nature de ces corps consistait à regarder le chlore comme simple. La circonstance que le charbon ne peut, ni décomposer, ni altérer le gaz chlore à aucune température, était un des argumens qui s'élevaient avec le plus de force contre l'idée que le chlore était un suroxide. Cependant les partisans de l'ancienne théorie objectèrent qu'une combinaison d'acide muriatique anhydre et d'oxide ou d'acide carbonique, dans la proportion qui résulterait de la décomposition du suroxidule, n'existait probablement pas, et que, par conséquent, les deux corps ne pouvaient point agir l'un sur l'autre. Mais cette dernière difficulté disparut aussi lorsque Faraday eut découvert jusqu'à trois combinaisons de chlore et de carbone, combinaisons dont j'ai déja parlé. Les vues de Davy sur la nature de l'acide muriatique ne tardèrent point à être adoptées par la plupart des

combinée avec 1 $\frac{1}{2}$, 2 et 4 fois autant d'acide qu'il y en a dans le sel neutre, on les appelle, par exemple, *sesquicarbonate*, *bisulfate*, *quadroxalate*. Lorsqu'au contraire ils contiennent un excès de base, le multiple de cette base, qui peut être 1 $\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 et 6, rarement plus, est également indiqué dans le nom; ainsi on dit *acétate sesquicuivrique*, *bicuivrique*, *tricuivrique*, *nitrite quadriplombique*, *sulfate séferrique*.

En comparant la capacité de saturation de l'acide à la quantité d'oxigène qu'il contient, on peut calculer les proportions dans lesquelles il peut, ou non, être sursaturé de base. Par exemple, l'acide sulfurique, et en

---

chimistes de l'Europe. Pendant un certain laps de temps, je restai presque le seul qui ne fût pas persuadé que cette doctrine devait être préférée; et je cherchai à démontrer, soit par la comparaison des deux théories, soit par des faits, que le manque de preuves, en faveur de la possibilité de décomposer le chlore gazeux, était balancé par le defaut d'analogie de composition entre des combinaisons qui ont la plus grande ressemblance, sous le rapport des propriétés physiques et chimiques : par exemple, entre le nitrate et le chlorure plombiques, le nitrate sodique et le sel marin, etc. Mais les excellentes recherches de Gay-Lussac sur le cyanogène, l'acide hydrocyanique et les cyanures (ces derniers avaient été considérés jusqu'alors comme des combinaisons d'oxibases avec un oxacide inconnu, l'acide prussique), prouvèrent, d'une manière incontestable, que la nouvelle théorie du chlore et de ses combinaisons se trouvait réalisée, dans toute son étendue, dans le cyanogène, l'acide hydrocyanique et les cyanures. Le dernier argument en faveur de l'ancienne théorie, le défaut d'analogie avec les oxisels, fut ainsi écarté, et il devint évident que l'oxigène n'entre pas comme élément nécessaire dans tout corps qui jouit des propriétés d'un sel. Dès ce moment, il était incontestable que la nouvelle théorie était préférable. Il s'ensuivait naturellement que tous les sels dans lesquels la présence de l'oxigène ne pouvait être constatée par voie d'expérience, devaient être considérés comme étant de la même nature que les combinaisons du chlore avec les métaux, et que, par conséquent, les iodures et les fluorures appartenaient à la classe des sels haloïdes. Il est évident que précisément, parce qu'on range ceux-ci parmi les sels, la découverte de l'oxigène dans un de ces corps, de quelque importance qu'elle fût en elle-même, ne produirait qu'une bien faible modification dans le système chimique.

général tous les acides qui, dans leurs combinaisons neutres, contiennent trois fois autant d'oxigène que la base, prennent rarement deux fois, et ne prennent jamais quatre fois autant de base qu'il y en a dans le sel neutre ; mais ils en prennent une fois et demie, trois, six et douze fois autant. Au contraire, les acides qui contiennent deux ou quatre fois autant d'oxigène que la base qui les neutralise, ne se combinent pas, dans les sels basiques, avec une fois et demie ou trois fois autant de base que le sel neutre, mais toujours avec deux, quatre ou huit fois autant. Cela tient à une règle qui souffre très-peu d'exceptions, et d'après laquelle *deux corps oxidés se combinent toujours l'un avec l'autre dans des proportions telles que la quantité d'oxigène contenue dans l'un, soit un multiple par un nombre entier de celle qui se trouve dans l'autre oxide.* Or, il n'en serait point ainsi, si, par exemple, l'acide sulfurique admettait dans ses sels basiques quatre fois autant de base que dans ses sels neutres.

Quelquefois un acide se combine avec deux bases, parfois aussi une base avec deux acides. Les sels qui résultent de ces combinaisons sont appelés *doubles*. De ce nombre sont l'alun, composé de sulfate potassique et de sulfate aluminique, le sel de seignette composé de tartrate potassique et de tartrate sodique, etc. Les sels doubles produits par deux bases et un acide, sont les plus ordinaires; on peut les appeller *sels doubles à un seul acide*. Ceux qui contiennent une base avec deux acides, peuvent être appelés *sels doubles à une seule base*. La nomenclature des oxisels doubles peut être calquée sur celle des *sels haloïdes doubles*. Ainsi l'alun peut être appelé *sulfate double aluminique et potassique*, ou *sulfate aluminico-potassique ;* on peut dire *sulfate double ferreux et potassique*, ou *sulfate ferroso-potassique*, *sulfate double ferrique et potassique*, ou *sulfate ferrico-potassique*. Du reste, quand un sel double a un nom trivial généralement connu, on emploie ce dernier pour abréger. Ainsi on dit *alun* de préférence à sulfate aluminico-potassique.

On ne connaît pas d'exemple bien constaté de sels qui renferment plus de trois constituans.

La quantité de base, nécessaire pour saturer un acide, est toujours dans un rapport déterminé avec la quantité de la même base, qu'il faut pour saturer un autre acide: de manière qu'en connaissant la proportion des élémens de quelquels sels, on peut en déduire avec assez de certitude leurs proportions dans d'autres sels, dont on ignore la composition quantitative. Ainsi la quantité de potasse, qui sature 100 parties d'acide sulfurique, est à la quantité de soude, qui sature la même quantité de cet acide, comme la quantité de potasse est à celle de soude, qu'il faut pour neutraliser 100 parties d'acide nitrique. La cause de cette proportionnalité est que les acides ont pour toutes les bases la même capacité de saturation, ou, en d'autres termes, que *les quantités de différentes bases, qui saturent un poids donné du même acide, doivent toujours contenir la même quantité d'oxigène.* Par exemple, la capacité de saturation de l'acide sulfurique étant de 19,96, et celle de l'acide nitrique de 14,76, il s'ensuit que la quantité de potasse qui renferme 19,96 d'oxigène, est à une quantité de soude ou de baryte, ou de base quelconque contenant 19,96 d'oxigène, comme une quantité de potasse qui contient 14,76 d'oxigène, est à une quantité de soude ou de toute autre base renfermant 14,76 d'oxigène. De-là vient que deux sels neutres dissous dans l'eau, et qu'on mêle ensemble, conservent leur neutralité, même quand ils se décomposent.

Il est évident que quand on connaît la capacité de saturation d'un acide, il est facile de calculer combien cet acide exige de chaque corps oxidé, dont la quantité d'oxigène est connue, pour former avec lui une combinaison neutre, et le résultat de ce calcul est toujours plus certain que celui d'une analyse immédiate, parce que le calcul est basé sur des analyses qui conduisent au résultat le plus certain, par les moyens les plus faciles. Réciproquement, la capacité de saturation d'un acide

étant connue, on peut calculer, d'après la quantité de base qu'il faut pour neutraliser cet acide, quelle est la proportion d'oxigène qui entre dans la composition de cette base. C'est par ce moyen qu'on est parvenu à connaître exactement la quantité d'oxigène contenue dans plusieurs oxides qui ne pouvaient pas être analysés immédiatement. La seule chose qu'on ne puisse pas calculer dans un sel, c'est la proportion d'eau de cristallisation qu'il contient ; on est obligé de la constater par des expériences, et quoique la quantité d'oxigène qui entre dans la composition de cette eau soit toujours un multiple, et rarement un sous-multiple de la quantité d'oxigène de la base, cependant ce multiple est très-variable dans les différens sels qu'une même base peut produire.

Chaque acide peut former un sel avec chaque base. Cependant cette règle souffre quelques exceptions; ainsi l'alumine ne se combine pas avec l'acide carbonique. On trouve donc le nombre des oxisels simples, en multipliant le nombre des acides par celui des bases ; mais ce nombre peut s'accroître à l'infini, en y joignant les sels doubles. On le porte à plus de deux mille ; il n'y a qu'un petit nombre de ces sels qui aient été étudiés, et beaucoup de sels qui pourraient exister n'ont peut-être jamais été préparés. Un très-grand nombre d'entre eux n'offrent aucun intérêt, et ne méritent pas une description particulière.

Plusieurs auteurs ont rangé les sels d'après les acides, d'autres d'après les bases: peu importe dans quel ordre on étudie les sels alcalins ; les sels terreux au contraire, et surtout les sels à oxides métalliques proprement dits, sont plutôt caractérisés par la base que par l'acide; je les rangerai donc d'après les bases.

En outre on avait partagé les oxisels en sels *neutres*, dans lesquels l'acide et la base se sont complètement saturés l'un l'autre : les sels alcalins et une partie des sels terreux sont dans ce cas ; et en sels qu'on nommait *salia media*, dans lesquels l'acide n'est pas assez saturé de base, pour qu'il cesse de réagir comme un

acide ; plusieurs sels terreux et la plupart des sels métalliques appartenaient à cette classe. Aujourd'hui cette division n'est plus suivie, et on range ordinairement parmi les sels neutres tous ceux dans lesquels l'oxigène de l'acide est à celui de la base dans la même proportion que celle qui existe dans les combinaisons les plus neutres, qu'un acide peut former avec les alcalis ou les terres alcalines. Ainsi nous regardons l'alun comme un sel neutre, quoiqu'il rougisse fortement le papier de tournesol, parce que l'oxigène de l'acide sulfurique y est, comme dans le sulfate potassique ou sodique neutre, triple de celui des deux bases prises ensemble ; l'alumine, qui appartient au nombre des bases faibles, ne neutralise pas toutes les propriétés de l'acide, ce qui fait que l'alun a une saveur acide et rougit le papier de tournesol.

Les oxides ont la même tendance à se combiner entre eux que les métaux et les métalloïdes ; ordinairement on trouve que les oxides se combinent surtout dans les proportions dans lesquelles leurs radicaux s'unissent de préférence. C'est pour cette raison qu'ordinairement les sulfures, les séléniures et les arséniures correspondent aux sulfates, aux séléniates et aux arséniates neutres, et généralement la tendance qu'ont les oxides à se combiner ensemble, dépend de celle des radicaux ; de sorte que l'intervention de l'oxigène ne fait qu'augmenter cette tendance, et la rendre plus active par la solubilité plus grande des oxides qui agissent mieux les uns sur les autres, quand ils sont à l'état liquide.

En général, quand un métal a plusieurs oxides jouant le rôle de base, celui qui est au moindre degré d'oxidation, constitue la base la plus forte : par exemple, le fer et le manganèse. Mais quelques-uns de ces oxides sont placés sur la limite entre les bases salifiables et les sousoxides, et, dans tous les métaux de cette classe, l'oxide en *ique* a plus d'énergie comme base, que l'oxide en *eux;* le mercure, le cuivre et le platine sont de ce nombre. Cette circonstance paraît être liée avec les pro-

portions qui existent dans la composition de ces oxides; je donnerai des développemens sur ce sujet lorsque je traiterai de la théorie atomistique.

Quand on introduit dans la dissolution d'un sel métallique neutre, un métal dont l'affinité pour l'oxigène est plus grande que celle du métal dissous, celui-ci se précipite sous forme métallique; tandis que l'autre se dissout. La dissolution reste neutre, aucune portion d'acide n'est mise en liberté, et il ne s'oxide du métal ajouté, que la quantité nécessaire à la saturation de l'acide (1). Cette circonstance tient, comme je l'ai déja dit, à ce que chaque acide exige la même quantité d'oxigène dans la quantité de chaque base, qui est nécessaire à sa neutralisation, de sorte que, dans le sel métallique, qui est décomposé, l'acide et l'oxigène de la base restent les mêmes, tandis que le radical métallique de la base cède sa place à un autre.

II. *Sulfosels.* Les degrés de sulfuration des métaux électropositifs, qui correspondent aux oxibases (c'est-à-dire ceux qui résultent de la décomposition mutuelle de l'oxibase et du gaz sulfide hydrique), jouent le rôle de base dans les sulfosels. Les degrés supérieurs de sulfuration des métaux électropositifs ne possèdent pas cette propriété, et se comportent sous ce rapport comme les suroxides; ils ne se combinent avec aucun autre sulfure, mais peuvent céder leur excès de soufre à d'autres métaux. Les degrés de sulfuration des métaux électronégatifs, dont la composition est proportionnelle à celle des acides métalliques, se combinent à la manière des acides avec les sulfures électropositifs, de telle sorte et dans des proportions telles, que si le soufre

---

(1) On doit cependant observer, que quand on continue l'expérience, jusqu'à ce que la totalité du métal dissous soit précipitée, il s'établit, entre le métal précipité et celui qui opère la précipitation, une action électrique en vertu de laquelle ce dernier s'oxide aux dépens de l'eau, sans que la liqueur renferme l'acide nécessaire à la dissolution de l'oxide formé.

était échangé contre un pareil nombre d'atomes d'oxigène, on obtiendrait un des sels que les mêmes radicaux produisent à l'état oxidé.

De même que les oxides électropositifs se combinent quelquefois les uns avec les autres, de même aussi certains sulfures électropositifs se combinent ensemble. Ainsi le sulfure de fer s'unit au sulfure de cuivre. La nature nous offre un assez grand nombre de ces combinaisons dans le règne minéral, sous forme cristalline. La composition de la plupart de ces corps est telle qu'ils se transforment, par l'oxidation, en un sulfate double. Ils correspondent aux sels doubles de deux bases avec un acide. Très-rarement on trouve trois de ces sulfures réunis, de manière à ce que le tout puisse être considéré comme une véritable combinaison.

La nomenclature des sulfosels se modèle tout-à-fait sur celle des oxisels, de sorte qu'il serait inutile d'entrer dans des détails à ce sujet.

On prépare les sulfosels de plusieurs manières.

1° On dissout un oxisel dans une très-petite quantité d'eau, et on fait arriver dans la dissolution un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce que tout l'oxisel soit décomposé; ou bien on mêle cet oxisel avec du sulfhydrate ammonique, et l'on chasse par la distillation, l'ammoniaque mise en liberté, et le sulfhydrate en excès. Dans cette opération, l'oxisel est transformé en sulfosel, l'hydrogène du sulfide hydrique produisant de l'eau avec l'oxigène du sel. Mais elle n'est applicable qu'aux sels des acides métalliques, et elle ne réussit pas avec les nitrates, les carbonates ou les phosphates.

2° On prend, par exemple, une dissolution aqueuse de sulfure de potassium, et on y ajoute un sulfure métallique électronégatif, qui se dissout dans la liqueur, jusqu'à ce que le sulfure de potassium soit saturé : on se sert ensuite de ce sel pour opérer de doubles décompositions avec des oxisels, c'est-à-dire pour convertir en sulfosel le radical d'une autre base combinée avec un oxacide.

3° On mêle du sulfhydrate potassique dissous dans

l'eau, avec le sulfure électronégatif en poudre; celui-ci se dissout, chasse le gaz sulfide hydrique avec effervescence, absolument de même que quand le gaz acide carbonique est déplacé par un oxacide plus fort.

4° On fait dissoudre le sulfure électronégatif dans de la potasse caustique; le métal du sulfure s'oxide aux dépens de l'alcali, et se convertit en acide, dont la combinaison avec une autre partie de la potasse donne naissance à un oxisel. Le potassium réduit s'unit au soufre, qui s'est séparé du métal électronégatif, et produit du sulfure de potassium, lequel entre en combinaison avec la portion non décomposée du sulfure électronégatif, et forme avec lui un sulfosel. Ainsi le sulfide arsénieux se dissout très-facilement dans la potasse caustique. Une partie du sulfide se décompose, son arsenic s'oxide aux dépens de la potasse, et produit de l'acide arsénieux, et le soufre, que l'arsenic abandonne, se combine avec le métal de la potasse, pour former du sulfure de potassium; celui-ci sature une autre partie du sulfide arsénieux, d'où résulte du sulfarsénite potassique. La dissolution que l'on obtient ainsi, renferme toujours un oxisel mêlé avec un sulfosel. Dans l'exemple que nous venons de citer, l'oxisel est de l'arsénite potassique; il est à remarquer que c'est toujours le métal *électronégatif, et non le soufre*, qui, dans cette circonstance, sert de radical à l'acide de l'oxisel (1).

5° Quand on mêle du sulfhydrate potassique dissous dans l'eau avec un acide métallique, ce dernier se transforme, aux dépens du gaz sulfide hydrique, en un sulfure métallique, qui se combine avec le sulfure de potassium. Mais, comme le sulfide hydrique ne peut pas produire par l'oxidation de son hydrogène, aux dépens de l'acide métallique, une quantité de sulfure électronégatif, suffisante pour saturer le sulfure de potassium, une partie de ce dernier est décomposée; son potassium passe à l'état de potasse, aux dépens de l'acide métal-

(1) Les sulfures aurique, platinique et iridique font exception à cette règle.

lique, tandis que le métal électronégatif échange son oxigène contre le soufre du potassium. La potasse ainsi formée se combine avec une partie de l'acide métallique, et donne naissance à un sel, de sorte qu'il est très-rare de la rencontrer à l'état de liberté dans la liqueur. Ainsi, dans ce cas, il se forme également un oxisel en même temps qu'un sulfosel. Si l'on fait l'expérience avec du sulfhydrate ammonique et avec de l'acide arsénieux ou de l'hydrate stannique, on s'aperçoit de la mise en liberté de l'alcali, car l'affinité de l'ammoniaque pour l'oxide stannique, ou pour l'acide arsénieux, est trop faible pour qu'il en résulte un sel ; aussi la liqueur exhale-t-elle une forte odeur ammoniacale.

Dans les analyses, on se sert très-souvent des sulfhydrates alcalins pour séparer les oxides métalliques électronégatifs qui s'y dissolvent pour la plupart, des oxides électropositifs, lesquels se convertissent bien en sulfures, mais ne sont pas dissous par les sulfhydrates.

6° Enfin, on peut encore obtenir ces combinaisons par la voie sèche, en mêlant, par exemple, le sulfure électronégatif, en proportion convenable, avec du carbonate potassique, et chauffant le mélange dans un creuset couvert. L'acide carbonique est chassé, et l'alcali réagit sur le sulfure comme par la voie humide, c'est-à-dire qu'il échange une partie de son oxigène contre du soufre, et produit un mélange fondu d'un oxisel de potasse et d'acide métallique avec un sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de potassium avec le sulfure métallique. Dans la plupart des cas, on peut séparer ces deux sels l'un de l'autre par voie de dissolution et de cristallisation.

Les sulfosels préparés par le deuxième et le troisième procédé donnent, par le mélange de leurs dissolutions aqueuses avec un acide, du gaz sulfide hydrique, qui se dégage avec effervescence, et du sulfure métallique qui se précipite. Il est probable que, dans un grand nombre de cas, cette décomposition peut s'opérer de telle manière, que le sulfide hydrique et le sulfure métallique

restent combinés, au moins pendant quelque temps, et forment un acide double, semblable à celui qui résulte de la combinaison du sulfide carbonique avec le sulfide hydrique; mais c'est un point qui n'a pas encore été suffisamment examiné.

Les sulfosels préparés par la quatrième, cinquième et sixième méthode, sont décomposés par les acides, de telle manière, que le sulfure électronégatif se précipite sans dégagement de gaz sulfide hydrique, absolument comme s'il avait été dissous dans l'alcali sans décomposition, et qu'il n'eût été précipité que par la saturation de l'alcali. Cela tient à ce que le sulfide hydrique, qui devrait se former par l'oxidation du sulfure de potassium aux dépens de l'eau, ou ne prend pas naissance, ou est décomposé au moment même de sa formation, parce que le potassium s'empare de l'oxigène de l'acide métallique et rend le soufre à son radical. Cependant il est souvent facile de constater la présence du sel à acide métallique, dans la liqueur, en mêlant la dissolution, par exemple, avec de l'hydrate cuivrique; le potassium du sulfosel s'oxide aux dépens de l'oxide cuivrique, et il se précipite un sulfosel ayant du sulfure cuivrique pour base: on trouve alors l'acide métallique en dissolution dans la liqueur alcaline, que l'on peut séparer par la filtration, du sulfosel cuivrique insoluble.

Ainsi que je l'ai déja dit, on peut diviser les sels, soit d'après leur élément électronégatif, de manière, par exemple, à décrire ensemble tous les sulfates, soit d'après leur élément électropositif, en réunissant tous les sels qu'une base forme avec les divers acides. J'ai choisi de préférence cette dernière méthode, parce que, dans la plupart des cas, la base du sel offre plus d'intérêt que son acide, sous le rapport scientifique, pharmaceutique et technologique. Les sels ont certains caractères généraux qui dépendent de leurs principes constituants, de telle sorte que tous les sulfates, par exemple, ont des caractères qui dépendent, soit de l'acide sulfurique, soit de son radical, le soufre, et que, par exemple, tous les sels de potasse ont des caractères qui proviennent de la potasse,

avec quelque acide qu'elle soit combinée. La connaissance de ces caractères est très-importante, et intéresse surtout le chimiste praticien qui, par leur secours, distingue facilement quelle espèce de sel il peut avoir à traiter. Je dirai donc d'abord quelques mots des propriétés dont les sels sont redevables à leurs acides; puis, en examinant les sels de chaque métal, j'indiquerai les caractères qu'ils tiennent de leurs bases.

A. *Sels Haloïdes.*

Chlorures. Par la voie humide on les reconnaît à ce qu'ils forment, avec le nitrate argentique, un précipité blanc, insoluble dans tous les acides. Avec l'acide sulfurique concentré et le suroxide de manganèse, ils dégagent du chlore. On les reconnaît au chalumeau en faisant fondre, dans du phosphate ammonico-sodique, d'abord de l'oxide cuivrique, de manière à saturer presque tout l'acide phosphorique libre, puis un peu du sel qu'on veut essayer : il se forme du chlorure cuivrique, et la flamme se colore, pour un instant, en bleu autour du globule de verre. On peut reconnaître un chlorure soluble à ce que, lorsqu'on mêle une goutte de sa dissolution, sur une pièce d'argent polie, avec du sulfate cuivrique, l'argent noircit au bout de quelque temps.

Les chlorures acides sont extrêmement rares. Mais il existe des chlorures basiques dans lesquels les chlorures sont combinés avec une quantité d'oxide du même métal, contenant 1, 2, 3 et 7 fois autant de métal que le chlorure.

Bromures. Ils ressemblent beaucoup aux chlorures, avec lesquels ils sont isomorphes. Pour les en distinguer, on fait fondre un bromure solide dans un tube de verre fermé par un bout, avec un peu de bisulfate potassique anhydre : il se dégage un mélange de gaz acide sulfureux et de vapeurs de brome, dans lequel ce dernier corps est facile à reconnaître, en raison de sa couleur rouge. On découvre la présence d'un bromure dissous, en faisant arriver un peu de gaz chlore dans la dissolution, et y ajoutant ensuite de l'éther : celui-ci devient alors d'un

rouge orange. Avec les dissolutions d'argent, les bromures donnent un précipité jaune pâle presque blanc, qui est du bromure argentique. Traités avec l'oxide cuivrique au chalumeau, et sur l'argent, ces sels produisent la même réaction que les chlorures.

Iodures. On les reconnaît sous forme liquide, en y versant de l'acide nitrique, ou du chlore dissous dans l'eau; ils laissent déposer de l'iode, facile à distinguer par son odeur, et par la couleur brune qu'il communique à la liqueur. Lorsqu'on n'en a que de petites portions, on reconnaît l'iode à la couleur qu'il fait prendre à l'amidon, lequel, suivant la quantité d'iode, devient rouge, brun, noir ou bleu. Quand les iodures sont mêlés avec des chlorures, il est difficile de produire la réaction sur l'amidon, surtout lorsque la quantité d'iode est faible, parce qu'en ajoutant, au mélange, de l'acide nitrique, il se forme de l'acide chloroiodique, qui ne colore pas l'amidon. On dissout alors l'amidon dans un peu d'acide sulfurique étendu et bouillant, on mêle la dissolution avec la liqueur qu'on veut essayer, puis on y verse une ou deux gouttes d'eau de chlore, et ou remue bien la liqueur. Il est évident que si la liqueur était trop étendue, la réaction sur l'amidon deviendrait trop faible pour q'uon pût l'apercevoir d'une manière distincte. Au reste, je renvoie à ce que j'ai dit dans le premier volume (pag.299) sur les moyens de découvrir l'iode.

Au chalumeau, on reconnaît les iodures, comme les chlorures; au moment où on les fait fondre dans le phosphate, la flamme prend une belle couleur verte.

Quand on fait fondre un iodure à l'état solide, avec du bisulfate potassique, il se dégage du gaz acide sulfureux et de la vapeur d'iode : cette dernière est facile à reconnaître à sa couleur.

Fluorures. La propriété que possèdent ces sels, d'attaquer le verre, quand on les mêle avec de l'acide sulfurique, fournit un excellent moyen pour les reconnaître. S'ils sont sous forme liquide, on y ajoute de l'acide sulfurique, on verse la liqueur sur un morceau de verre enduit d'une couche de cire, sur laquelle on a dessiné ou dont on

a enlevé de certaines places, et on la laisse s'évaporer. Si l'on n'a que de très-petites quantités de ce sel à essayer, ou que la substance qu'on veut examiner n'en contienne que de très-petites portions, ou qu'elle renferme en même temps de l'acide silicique, on évapore la liqueur dans un verre de montre (fait en verre inattaquable aux autres acides); en dissolvant ensuite le sel dans l'eau, on aperçoit des traces bien sensibles sur le verre, à l'endroit où la masse s'est desséchée. Cependant il vaut toujours mieux opérer par la voie sèche, d'après la méthode que j'ai décrite dans le second volume, page 185. On découvre aussi la présence des fluorures en chauffant un échantillon dans l'extrémité d'un tube de verre ouvert, dans lequel on pousse la flamme du chalumeau. Des vapeurs aqueuses qui contiennent de l'acide hydrofluorique se condensent alors dans le tube, et laissent des taches visibles, quand on les évapore. Smithson tient l'échantillon avec des pinces en platine, immédiatement devant l'ouverture du tube, ou bien il prolonge celui-ci avec un demi-cylindre en platine, sur lequel on pose le morceau, et dans les deux cas, il dirige la flamme du chalumeau dans l'intérieur du tube. De cette manière on découvre, dans les minéraux, des quantités très-petites de fluor. Les fluorures qui sont incolores, ont la propriété, quand on les plonge dans l'eau, de réfracter la lumière à peu près autant que ce liquide, de sorte qu'ils y disparaissent, pour ainsi dire. Leurs dissolutions neutres, celles même des fluorures de potassium et de sodium, ne peuvent pas être évaporées ni même conservées dans des vases de verre, sans que ceux-ci soient attaqués.

Quelques fluorures se combinent avec de l'acide *hydrofluorique*, pour donner naissance à des *sels acides*; d'autres fluorures forment des *sels basiques*, en s'unissant à une quantité d'oxide de leur métal, qui contient 1, 2 et 3 fois autant de métal que le fluorure.

Borofluorures. Ils donnent, par la distillation sèche, du gaz fluoride borique, et laissent un fluorure. Quand on les distille avec de l'acide sulfurique, ils donnent, indépendamment du gaz précédent, une certaine quantité d'a-

cide hydrofluoborique liquide. Ils sont composés de telle manière, que le métal électropositif s'y trouve combiné avec quatre fois autant de fluor que dans le fluorure, et avec moitié autant de bore que dans l'oxisel neutre.

Silicofluorures. Soumis à la distillation sèche, ils donnent du gaz fluoride silicique et laissent un fluorure. Traités par l'acide sulfurique, ils dégagent du gaz fluoride silicique en grande quantité. Les alcalis séparent de leurs dissolutions, tantôt de l'acide silicique seulement (sels à base alcaline), tantôt un fluorure combiné avec de l'acide silicique (sels des terres alcalines), tantôt enfin un silicate (sels des terres et des oxides métalliques). Leur composition est telle, que le métal électropositif y est combiné avec trois fois autant de fluor que dans le fluorure, et avec la quantité de silicium nécessaire pour produire un oxisel, dans lequel l'acide silicique contient deux fois autant d'oxigène que la base.

Cyanures. On les reconnaît à leur propriété de former, avec les sels de fer, un précipité bleu foncé (bleu de Prusse), ou un précipité blanc, qui bleuit à l'air, même quand la liqueur contient un grand excès d'acide.

Sulfocyanures. Il est tout aussi facile de les reconnaître que les précédens, en ce qu'ils communiquent aux dissolutions des sels ferriques une couleur rouge, qui est détruite par un excès d'acide. Ajoutons, toutefois, que cette couleur rouge est aussi produite par quelques acides végétaux (acide méconique et sinapique), de même que par quelques combinaisons encore peu connues du chlore et de l'iode avec l'acide fulminique.

B. *Oxisels.*

Sulfates. Leurs caractères sont composés de ceux qui appartiennent au radical, et de ceux qui tiennent à l'acide. Les premiers se retrouvent dans tous les sels à acides de soufre, les derniers sont caractéristiques pour l'acide sulfurique.

Les caractères qui proviennent de la *présence du soufre* sont les suivans : le sel mêlé avec la poudre de charbon et chauffé dans un vase fermé, se transforme en

sulfure : c'est ce qui arrive avec les sulfates des alcalis, des terres alcalines, et avec un grand nombre de sulfates métalliques; ou bien le sel dégage de l'acide sulfureux qui s'échappe, et la base reste à l'état d'oxide : c'est ce qui arrive avec le sulfate de magnésie, les sulfates des terres, et de quelques oxides métalliques. Quand on opère sur un sulfate dont la base peut former un oxide salifiable, moins oxigéné, on obtient à la fois de l'acide sulfureux et un sulfure. Pour reconnaître la présence du soufre d'une manière positive, on fait les essais suivans. On mêle la matière que l'on veut examiner avec du carbonate sodique, et on chauffe le mélange sur un charbon, par le moyen du chalumeau, au feu de réduction. Il se forme alors une certaine quantité de sulfure de sodium, dans lequel on reconnaît la présence du soufre, en enlevant l'endroit du charbon où se trouve la masse fondue, posant celle-ci sur un morceau d'argent poli et versant dessus quelques gouttes d'eau. Le soufre noircit de suite l'argent, ou si la quantité de soufre est très-petite, le métal brunit au bout de quelques instans. On peut aussi ajouter quelques gouttes d'acide à la masse fondue qui se trouve sur le charbon ; il se développe alors une odeur très-sensible de gaz sulfide hydrique. Cette méthode à la fois simple et délicate a été indiquée par Smithson. Une autre méthode, trouvée par Gahn, convient pour reconnaître de très-petites quantités d'acide sulfurique, surtout dans des minéraux exempts de métaux. Elle consiste à fondre, au feu de réduction, la matière à essayer avec du carbonate sodique et avec un petit morceau de verre ou un peu de silice, qu'il est avantageux de faire fondre préalablement avec la soude. On obtient alors du sulfure de sodium dissous dans le verre, qui est incolore tant qu'il est chaud, mais qui devient jaune ou rouge pendant le refroidissement. Si la quantité d'acide sulfurique contenu dans la substance examinée, est peu considérable, le verre reste transparent; dans le cas contraire, il devient opaque.

Les caractères *dus à la présence de l'acide sulfurique*, sont les suivans : le sel dissous mêlé avec la dis-

solution d'un sel barytique, donne un précipité de sulfate barytique, totalement insoluble dans l'eau et dans les acides. Les sulfates insolubles dans l'eau sont dissous par l'acide hydrochlorique, et précipités par une dissolution de chlorure barytique. Il faut observer, à cet égard, que ce dernier sel est précipité par toutes les liqueurs fortement acides, et que, par conséquent, la dissolution acide doit être beaucoup étendue avant qu'on y ajoute le chlorure barytique. L'insolubilité du précipité, dans les acides, doit être constatée à part; d'ailleurs, on peut, pour plus de sûreté, chauffer ce précipité comme je viens de dire, pour reconnaître la présence du soufre.

L'acide sulfurique forme, avec un petit nombre de bases, des sels acides, dans lesquels la quantité d'acide est doublée (bisulfates); il forme, avec un très-grand nombre de bases des soussels, dans lesquels il y a trois fois, six fois, et rarement deux fois autant de base que dans les sels neutres.

Hyposulfates. A l'état solide, on reconnaît ces sels à ce qu'ils donnent de l'acide sulfureux quand on les calcine, et laissent un résidu de sulfate neutre. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution des hyposulfates avec de l'acide sulfurique, ils dégagent de l'acide sulfureux, sans laisser déposer du soufre et sans que la liqueur se trouble. On ne connaît point avec certitude les proportions dans lesquelles l'acide hyposulfurique s'unit aux bases, pour donner naissance aux soussels et aux sels acides; cependant, d'après Heeren, cet acide paraît suivre sous ce rapport les mêmes lois, que l'acide nitrique.

Sulfites. Ils ont une saveur particulière, propre à l'acide sulfureux, qui est sensible, même quand ces sels sont mêlés avec un excès de base. L'acide sulfurique qu'on y ajoute, fait naître l'odeur de l'acide sulfureux sans le concours de la chaleur, et sans que la liqueur se trouble. Dissous dans l'eau, ils absorbent de l'oxigène, et se convertissent en sulfates. Chauffés à l'état solide, dans des vases distillatoires, ils se décomposent de telle sorte, que les trois quarts du sel passent à l'état de sulfate, tandis qu'un quart se convertit en sulfure métallique. C'est

pour cette raison que ces sels détonent légèrement avec le nitre.

L'acide sulfureux paraît former, avec les alcalis, des sels neutres qui renferment deux fois autant d'acide que ses combinaisons neutres avec les terres alcalines; il ressemble en cela à plusieurs autres acides faibles, par exemple, aux acides carbonique, molybdique et tungstique.

Hyposulfites. Sous forme solide, ils présentent les mêmes caractères que les sulfites; mais lorsqu'on les calcine, dans des vaisseaux fermés, une moitié de ces sels passe à l'état de sulfate, tandis que l'autre moitié est transformée en sulfure métallique. Mêlés, sous forme de dissolution, avec de l'acide hydrochlorique, ils dégagent de l'acide sulfureux sensible à l'odeur, et donnent de suite, ou au bout de quelque temps, un dépôt de soufre; en chauffant la liqueur, le précipité se forme très-promptement. On peut aussi les reconnaître à ce qu'ils dissolvent du chlorure argentique récemment précipité, en prenant une saveur sucrée. Une liqueur qui ne contient point de sulfate, mais qui contient un hyposulfite, donne, lorsqu'on la mêle avec une dissolution de nitrate argentique neutre, un précipité blanc, qui devient en peu de temps brun, et à la fin noir. D'après cela, Pfaff regarde le nitrate argentique comme un réactif très-sensible, pour découvrir les hyposulfites. Quand ces sels se trouvent, dans une dissolution, mêlés avec des sulfosels ou avec un sulfure métallique soluble (foie de soufre), il n'est pas très-facile de reconnaître leur présence. Il faut alors précipiter le soufre non oxidé par un sel plombique ou cuivrique; car ces bases forment, avec l'acide hyposulfureux, des sels solubles, que l'on traite ensuite, comme je viens de le dire, par l'acide hydrochlorique. On ignore dans quelle proportion les hyposulfites deviennent acides ou basiques.

Nitrates. Mêlés avec la poudre de charbon ou avec un autre corps combustible, ils détonent quand on les chauffe. Lorsqu'ils sont à l'état de dissolution, on re-

connaît leur présence en mêlant la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, en y ajoutant un peu d'or battu, et chauffant le tout : l'or se dissout et la liqueur se colore en jaune. Mais, comme cette réaction peut aussi avoir lieu avec les séléniates, les chromates, les bromates et les chlorates, il faut faire suivre cet essai de l'expérience suivante : on dissout un peu de sulfate ferreux dans de l'eau mêlée d'acide sulfurique; on y ajoute la liqueur que l'on veut essayer, et on y pose du cuivre. Si la liqueur renferme de l'acide nitrique, elle prend, après quelque temps, une couleur foncée, verdâtre ou brunâtre, provenant de ce que le cuivre ramène l'acide nitrique à l'état de gaz oxide nitrique, qui se dissout dans le sel ferreux et le colore. Une autre méthode a été indiquée par Liébig. On dissout de l'indigo dans de l'acide sulfurique, on neutralise la dissolution avec de la craie, et on ajoute une petite quantité de cette liqueur à la dissolution que l'on veut essayer et qui a été mêlée préalablement avec de l'acide hydrochlorique. Une quantité d'acide nitrique égale à $\frac{1}{500}$ du poids de la liqueur suffit pour transformer en jaune la couleur bleue de quelques gouttes de dissolution d'indigo. Mais cette épreuve présente les mêmes incertitudes que celle avec l'or en feuilles.

L'acide nitrique ne forme point de sels acides; mais il produit des sels avec excès de base, qui contiennent deux, trois et six fois autant de base que le sel neutre.

Nitrites. Ils donnent les mêmes réactions que les nitrates, mais le mélange avec l'acide hydrochlorique ne dissout point l'or; concentré, ce mélange a une couleur jaunâtre, qu'il perd quand on l'étend d'eau, ce qui prouve que cette couleur n'est pas due à la présence de l'or. Les nitrites traités par l'acide sulfurique répandent, même à froid, des vapeurs rutilantes. Leurs dissolutions dégagent très-lentement du gaz oxide nitrique quand on les fait bouillir dans des vases distillatoires, et le sel se transforme en nitrate; les deux tiers de son nitrogène s'échappent à l'état de gaz oxide nitrique, tandis qu'un tiers se convertit en acide nitrique. Au contact de

l'air, les nitrites se changent, par l'ébullition, en nitrates neutres.

On ne connaît point de nitrite acide. Dans les nitrites basiques, il y a 2 ou 4 fois autant de base que dans les sels neutres.

Phosphates. Lorsque ces sels sont à l'état solide, on reconnaît la présence du phosphore, en faisant fondre, au chalumeau, sur du charbon, une petite quantité du sel mêlé avec de l'acide borique; quand la masse ne se boursouffle plus, et que le verre est en fusion tranquille, on y ajoute un petit morceau de fil de fer fin; puis on chauffe le globule aussi fortement que possible. L'acide phosphorique est réduit; et le phosphore forme avec le fer un phosphure qui fond en un globule, qu'on retire avec le bout d'un couteau aimanté, après avoir cassé le verre refroidi. Si le sel ne contient pas assez de phosphore pour fondre tout le fer, le fil de fer est plus gros à l'endroit où sa surface est couverte de phosphure fondu ; cet effet doit être distingué d'une inégalité qui, lorsque le fer ne contient point de phosphore, provient de ce que les extrémités se sont oxidées, tandis que le milieu est resté intact.

Quand le phosphate est à l'état de dissolution, on découvre l'acide phosphorique par l'addition de l'eau de chaux, qui précipite du phosphate calcique, sous forme d'une matière blanche, floconneuse et presque gélatineuse, dans laquelle on découvre la présence du phosphore en la traitant au chalumeau, avec l'acide borique et du fil de fer. Les phosphates métalliques insolubles dans l'eau, ou ceux dans lesquels la réduction du métal rendrait le résultat confus, sont dissous dans un peu d'acide hydrochlorique, ou mêlés avec cet acide; après quoi on sature la liqueur acide, à froid, avec de l'hydrate ferrique récemment précipité, on la filtre et on la fait bouillir : il se précipite alors un soussel ferrique, qui contient l'acide phosphorique; on en démontre la présence comme ci-dessus, au moyen de l'acide borique et du fer. Thénard et Vauquelin ont indiqué le moyen sui-

vant pour constater la présence du phosphore dans un sel. On met l'échantillon au fond d'un tube de verre fermé, et après avoir chassé toute humidité, on y ajoute du potassium et on chauffe; l'excès du potassium se sublime. Après le refroidissement, on met du mercure dans le tube, on le chauffe doucement jusqu'à ce que le potassium soit combiné avec lui, et on le verse hors du tube; on y souffle ensuite de l'air humide, et on retire la matière après quelques instans; si elle renfermait du phosphore, elle répand une odeur très-sensible de phosphure d'hydrogène.

Un autre caractère des phosphates consiste en ce que leurs dissolutions neutres, mêlées avec du nitrate plombique, donnent un précipité qui, fondu au moyen du chalumeau, prend, au moment où il se solidifie, des facettes cristallines, propriété particulière au phosphate plombique.

L'acide phosphorique se combine, avec les mêmes bases, dans un plus grand nombre de proportions qu'aucun autre acide, excepté l'acide arsenique, qui se comporte, sous ce rapport, comme l'acide phosphorique. Celui-ci forme, d'une part, des sels acides, dans lesquels la quantité d'acide est une fois et un tiers, une fois et demie et deux fois aussi grande que dans le sel neutre; et, d'une autre part, des soussels qui contiennent une fois et un quart, une fois et un tiers, une fois et demie, deux fois, deux fois et demie et trois fois autant de base que le sel neutre. Cependant l'acide ne se combine pas avec toutes les bases dans ces proportions, mais seulement avec quelques-unes; et plusieurs de ces combinaisons ne sont pas un produit de l'art, mais de la nature. Le plus fréquemment, il y a dans ces sels deux fois autant d'acide et une fois et demie autant de base que dans les sels neutres, dans lesquels l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 5 est à 2.

Phosphites. Relativement à la présence du phosphore, ils offrent les mêmes caractères que les phosphates; mais ils en diffèrent en ce qu'ils donnent, par

la calcination, du phosphore et du gaz hydrogène, ou du gaz phosphure d'hydrogène qui s'enflamme, et laissent pour résidu un phosphate, ayant ordinairement une teinte rougeâtre, qui tient à la présence d'un peu de phosphore, dans un état particulier, dans lequel il n'est pas volatilisé par la chaleur rouge. Leurs dissolutions ont une saveur alliacée d'acide phosphoreux, réduisent les dissolutions d'or, d'argent et de mercure, avec lesquelles on les fait chauffer, et en précipitent les métaux à l'état réduit. Les phosphites moins solubles, qui se précipitent par double décomposition, restent ordinairement long-temps dissous dans la liqueur, mais se précipitent presque totalement par l'ébullition; beaucoup d'entre eux produisent, quand on les chauffe en vase clos, un phénomène de lumière très-vif, et passent à l'état de phosphate. Ce phénomène est analogue à celui que présentent la zircone, l'oxide chromique et plusieurs autres corps.

Il existe des *sousphosphites*, dans lesquels la base se multiplie par 2 et par 4.

Hypophosphites. Ils ressemblent aux précédens, par rapport aux réactions du phosphore; mais on les en distingue en ce qu'ils ne sont pas précipités, comme eux, par l'eau de chaux ou l'eau de baryte; ils sont tous solubles dans l'eau, et se transforment, par la calcination, en phosphates. Leurs différens degrés de saturation n'ont pas été étudiés.

Chlorates. Ils détonent fortement quand on les chauffe avec du charbon ou avec un autre corps combustible; traités par l'acide hydrochlorique, ils donnent du chlore et de l'oxide chlorique. Par la calcination, ils se transforment en chlorures, en dégageant de l'oxigène. On ne connaît à ces sels qu'un seul degré de saturation.

Chlorites. Ils ont l'odeur et la saveur de l'acide chloreux, blanchissent et détruisent les couleurs végétales. L'acide hydrochlorique en dégage du chlore ou de l'oxide chlorique. Si l'on fait passer du gaz acide carbonique à travers une dissolution qui contient un mé-

lange de chlorite et de chlorure, les deux sels sont décomposés peu à peu, et il se dégage du chlore. Cette réaction tient à ce que l'acide chloreux oxide, à mesure qu'il est mis en liberté, une partie du chlorure, de manière que du chlore est mis en liberté, et s'échappe avec le courant de gaz acide carbonique. Il existe des sous-chlorites dans lesquels la quantité de base est doublée.

Iodates. Ils détonent faiblement avec les corps combustibles, donnent du gaz oxigène, quand on les calcine, et laissent des iodures. On ne sait pas encore si les iodates ont différens degrés de saturation.

Borates. Décomposés par l'acide sulfurique étendu et bouillant, ils laissent déposer, par le refroidissement, des paillettes cristallines d'acide borique; lorsqu'on évapore à siccité la liqueur acide, et qu'on fait digérer la masse avec de l'alcool, celui-ci acquiert la propriété de donner une flamme verte quand on le brûle sur un peu de coton; la couleur verte est toujours très-sensible, du moins vers la fin, même quand l'acide borique est en trop petite quantité pour qu'on puisse l'obtenir cristallisé. Turner indique la méthode suivante pour reconnaître, au moyen du chalumeau, la présence d'une petite quantité d'acide borique, combiné avec d'autres corps. On mêle une partie de spath-fluor, réduit en poudre fine par la lévigation, avec quatre parties et demie de bisulfate potassique sec; on ajoute ce flux à un poids égal de la substance que l'on veut examiner, et qui a été triturée; on humecte légèrement la masse, et on la fixe sur le chas d'un fil de platine mince et recourbé, après quoi on la chauffe au chalumeau, en la tenant un peu dans la pointe de la flamme bleue (c'est-à-dire un peu plus près de la mèche que l'extrémité de la flamme bleue); au moment où la masse entre en fusion, elle s'entoure d'un beau feu vert, si elle renferme de l'acide borique; mais ce phénomène passe très-rapidement, de sorte qu'il faut bien saisir l'instant où il se manifeste, car il ne peut être reproduit par la même masse. Par ces moyens, on reconnaît, avec assez

de sûreté, la présence de l'acide borique, mais, du reste, nous manquons de réactifs pour l'isoler quand il est en petite quantité. La plupart des borates sont très-fusibles au chalumeau, et fondent avec une espèce de boursoufflement occasionné par de l'eau qui se volatilise. Relativement aux divers degrés de saturation de l'acide borique, je renvoie à ce qui a été dit page 106 du deuxième volume.

Carbonates. Les acides les dissolvent avec effervescence, due au dégagement de l'acide carbonique. La plupart d'entre eux perdent l'acide carbonique par la calcination ; les autres l'abandonnent lorsqu'on les calcine fortement, après les avoir mêlés avec de la poudre de charbon; pendant cette opération, il se dégage du gaz oxide carbonique.

L'acide carbonique forme, avec les bases, des sels acides dans lesquels l'acide est multiplié par $1\frac{1}{2}$ et par 2, et des sels basiques qui contiennent deux et quatre fois autant de base, que les sels dans lesquels l'oxigène de l'acide est double de celui de la base, et que l'on considère ordinairement comme des carbonates neutres.

Oxalates. A l'état de dissolution, on les reconnaît par le précipité qu'ils donnent avec les sels de chaux, même quand la liqueur est légèrement acide, et par leur propriété de précipiter l'or à l'état métallique de sa dissolution bouillante. A l'état solide ils sont décomposés par la distillation, sans être charbonnés. Les bases qui retiennent l'acide carbonique à la chaleur rouge (les alcalis fixes, la baryte, la strontiane et la chaux), restent à l'état de carbonate, et dégagent du gaz oxide carbonique; les bases qui perdent l'acide carbonique, mais qui ne peuvent être réduites (la magnésie, les terres proprement dites, les oxides manganeux, céreux et chromeux), restent à l'état d'oxide, pendant qu'il se dégage un mélange, à volumes égaux, de gaz acide et de gaz oxide carboniques; enfin les bases qui sont faciles à réduire donnent un résidu de métal, avec dégagement de gaz acide carbonique; la plupart des métaux

sont dans ce dernier cas (le plomb et le zinc ne sont réduits qu'à moitié, et laissent des sousoxides).

Les suroxalates contiennent deux ou quatre fois autant d'acide que les oxalates neutres. Il existe aussi des oxalates avec excès de base, mais ils n'ont pas encore été étudiés.

Silicates. Les acides en précipitent l'acide silicique sous forme d'une masse gélatineuse, demi-transparente. Les silicates alcalins se dissolvent totalement dans l'acide, et laissent ensuite déposer, par l'évaporation, de l'acide silicique sous forme de gelée. Le meilleur moyen pour découvrir la présence de l'acide silicique dans les silicates insolubles, consiste à les fondre avec trois à quatre fois leur poids de carbonate potassique, et à traiter la masse fondue par l'acide hydrochlorique étendu. Mêlés avec du spath-fluor pur et avec de l'acide sulfurique, ils donnent, par la distillation, du gaz fluoride silicique; mais il faut faire l'expérience dans des vases métalliques. Au chalumeau on découvre la présence de l'acide silicique, en faisant fondre le sel avec du phosphate ammonico-sodique, dans lequel l'acide silicique ne se dissout qu'en très-petite quantité, tandis que la majeure partie nage sous forme d'une masse gonflée dans le verre, qui devient opalin par le refroidissement.

En regardant comme neutres les sels dans lesquels l'acide silicique renferme trois fois autant d'oxigène que la base, il forme des sels acides qui contiennent $1\frac{1}{3}$ et 2 fois autant d'acide, et des sels basiques dans lesquels la base est multipliée par $1\frac{1}{2}$, par 3 et par 6.

Acétates. Le meilleur moyen de reconnaître ces sels, consiste à les mêler à l'état sec ou en dissolution très-concentrée, avec de l'acide sulfurique; il se dégage de l'acide acétique, facile à distinguer par son odeur. Traités par la voie sèche, ils se charbonnent en donnant des gaz combustibles et de l'huile empyreumatique.

On ne connaît point d'acétates acides; dans les sous-acétates, la base est multipliée par 3 et par 6.

Tartrates. Quand on les mêle avec du bisulfate po-

tassique, ils laissent déposer, au bout de quelque temps, des cristaux de bitartrate potassique. En versant, dans la dissolution d'un tartrate, une petite quantité d'une dissolution d'alun ou d'un sel ferrique, et en ajoutant un alcali à la liqueur, il ne se forme aucun précipité, quand on a eu soin de mettre moins de sel aluminique ou ferrique, que la quantité présumée d'acide tartrique n'en peut tenir en dissolution, car l'alcali précipiterait l'excès. Cependant il est à remarquer que, d'après les expériences de Henri Rose, la plupart des matières organiques non volatiles ont la propriété de retenir une petite quantité d'oxide ferrique en dissolution. Par la voie sèche on reconnaît ces sels à l'odeur caractéristique que dégage l'acide tartrique, lorsqu'il se décompose à une température élevée.

Dans les surtartrates, l'acide tartrique est doublé. On ne connaît qu'un seul tartrate avec excès de base, le sous-tartrate double antimonique et potassique ; la composition de ce sel fait présumer que l'acide tartrique suit, dans ses sels basiques, les mêmes multiples que l'acide phosphorique.

Citrates. Il n'est pas facile de les reconnaître par un caractère appartenant à l'acide. Ils précipitent les sels plombiques neutres, comme font la plupart des sels à acides végétaux ; lorsqu'on recueille le précipité, et qu'on verse dessus de l'ammoniaque, il se dissout, ce qui est une propriété caractéristique du citrate plombique.

On n'a point encore examiné si l'acide citrique a différens degrés de saturation.

Malates. La meilleure manière de les reconnaître, consiste à les traiter par le nitrate plombique, avec lequel ils donnent, par double décomposition, du malate plombique, sel dont les propriétés caractéristiques seront décrites à l'occasion des sels plombiques.

L'acide malique a différens degrés de saturation, mais dont les proportions relatives ne sont pas déterminées d'une manière satisfaisante.

Benzoates. Leur acide, peu soluble dans l'eau, est facilement mis en liberté quand on les traite par l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique, et peut aisément être reconnu à ses propriétés. En outre, ces sels précipitent les sels ferriques en rouge-briqueté. On ne connaît point de benzoates acides; dans les sous-benzoates la quantité de base est triplée ou sextuplée.

Gallates. On les reconnaît à ce qu'ils noircissent les dissolutions des sels ferriques, et les transforment en encre. Dissous dans l'eau, ils se décomposent rapidement, deviennent jaunes, verts et enfin bruns, après quoi la base reste combinée avec de l'acide carbonique, ou avec une autre substance provenant de la décomposition de l'acide.

Les gallates suivent, dans leurs différens degrés de saturation, la même loi que les benzoates.

Mucates. Ils sont en général peu solubles ; traités par l'acide hydrochlorique, ils donnent un précipité ou un résidu d'acide mucique. Les mucates répandent, lorsqu'on les calcine, une odeur analogue à celle des tartrates.

Formiates. Ils exhalent une odeur de fourmis, quand on verse dessus de l'acide sulfurique. Si on les mêle avec du nitrate argentique, et qu'on chauffe doucement le mélange, ils réduisent l'argent. Leurs différens degrés de saturation sont les mêmes que ceux des acétates.

Succinates. Leur saveur ressemble à celle de l'acide succinique; ils produisent, avec les sels ferriques neutres, un précipité d'une couleur rouge pâle particulière. Leurs divers degrés de saturation sont comme ceux des acétates.

Cyanites. Ils sont décomposés par l'eau, et, quand ils sont insolubles, par les acides, de telle manière que les élémens de l'acide donnent naissance à de l'acide carbonique et à de l'ammoniaque, sans aucune trace d'acide hydrocyanique.

Fulminates. Chauffés, ils se décomposent, en donnant lieu à une explosion violente et dangereuse. Les

acides oxigénés les décomposent avec dégagement très-sensible d'acide hydrocyanique.

Cyanates. Ces sels sont connus depuis si peu de temps, qu'on ne peut rien dire de leurs propriétés générales.

Séléniates. Ils ressemblent tellement aux sulfates dans tous leurs rapports extérieurs, qu'il est impossible de les en distinguer sans avoir recours aux réactions chimiques; outre plus, les sels de ces deux classes sont isomorphes. Pour découvrir l'acide sélénique, il suffit de traiter les séléniates au chalumeau; l'odeur de l'oxide sélénique se fait sentir de suite. Mêlés avec du sel ammoniac, et chauffés, ils donnent du sélénium : sur les charbons ardens, ils détonent comme le nitre, en répandant l'odeur du sélénium, et laissent des séléniures. Quand on les fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique, ils dégagent du chlore, dissolvent l'or, et décolorent la dissolution d'indigo. Ils se transforment alors en sélénites; leurs différens degrés de saturation sont comme ceux des sulfates.

Sélénites. Il est facile de les reconnaître par l'odeur qu'ils exhalent lorsqu'on les chauffe au chalumeau. Traités par l'acide sulfureux, ils donnent du sélénium, dont la couleur est d'un rouge briqueté, quand on opère à froid, et d'un gris noir, quand on fait bouillir le mélange. Mêlés, à l'état solide, avec du sel ammoniac, et chauffés dans des vases distillatoires, ils laissent dégager du sélénium réduit par l'ammoniaque. Lorsqu'on les mêle avec de l'acide hydrochlorique, ils donnent, par le gaz sulfide hydrique, un précipité jaune, qui s'agglomère à une douce chaleur, et qui devient d'un rouge de feu par la dessiccation.

Les sélénites neutres à bases alcalines possèdent, comme les phosphates, les arséniates et les borates, une saveur alcaline, et la propriété de réagir à la manière des alcalis. Tous les sélénites neutres, dont les bases ne sont pas des alcalis, sont insolubles ou très-peu solubles. Dans ces sels, l'acide sélénieux contient deux

fois autant d'oxigène que la base. L'acide sélénieux forme des sels acides à deux degrés de saturation. Dans les uns, la base est combinée avec deux fois autant d'acide que dans le sel neutre, et tous ces sels sont solubles dans l'eau. Quelques bases, par exemple, les oxides plombique, argentique, mercureux et cuivrique, ne forment point de sélénites acides. Dans cette première classe de sursélénites, que j'appelle *bisélénites*, pour abréger, l'acide contient quatre fois autant d'oxigène que la base. Ceux qui ont pour base un alcali, réagissent d'une manière prononcée, comme les acides, et l'on ne peut obtenir de combinaison parfaitement neutre entre l'acide sélénieux et les alcalis, qu'en mêlant des dissolutions de sélénite neutre et de sélénite acide, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus de réaction; mais, par l'évaporation, le sursel cristallise, et le sel, considéré comme neutre, qui reste dans la dissolution, réagit à la manière des alcalis.

Dans les sursélénites au plus haut degré de saturation, que j'appelle *quadrisélénites*, la base se trouve combinée avec quatre fois autant d'acide que dans les sels neutres. Ces sels sont peu connus; on sait seulement qu'il en existe, particulièrement à base alcaline.

L'acide sélénieux a, au contraire, très-peu de tendance à former des sels avec excès de base; les bases même qui donnent facilement des soussels avec d'autres acides, par exemple, l'oxide plombique, ne produisent pas de soussélénite, par la digestion avec l'ammoniaque caustique, quoique le sélénite plombique neutre perde une partie de son acide par la distillation, et laisse un sel basique. Cependant l'acide sélénieux forme facilement un soussel avec l'oxide cuivrique. Je n'ai point eu occasion d'examiner la proportion relative de l'acide et de la base dans les soussélénites.

Les sélénites sont généralement sujets, même lorsqu'on les calcine très-doucement, à une décomposition partielle, due à la présence de matières combustibles, qui proviennent surtout du papier des filtres, et dont il

s'en mêle toujours une petite quantité à ces sels, chaque fois que l'on opère sur un d'eux. Une petite portion de l'acide sélénieux est décomposée, et du sélénium reste en combinaison avec le radical de la base. Les sels alcalins donnent alors une teinte rougeâtre à l'eau dans laquelle on les dissout, et les acides précipitent du sélénium de la dissolution. Lorsqu'on dissout les sélénites des terres alcalines dans de l'acide hydrochlorique, du sélénium, combiné avec une certaine quantité de la terre alcaline, reste sous forme de flocons rouges. Il n'en est pas de même, quand on mêle le sel, avant la calcination, avec un peu de nitre, dont l'acide se trouve alors décomposé, de préférence à l'acide sélénieux.

Si l'on mêle des sélénites alcalins ou terreux avec de la poudre de charbon, et qu'on chauffe le mélange, le sélénium est réduit, mais il reste combiné avec le radical de la base. Il est chassé par la chaleur rouge de la combinaison avec les terres proprement dites. Ces décompositions ne sont point accompagnées de détonation.

L'acide sélénieux ne communique aux bases, auxquelles il s'unit, aucune saveur particulière. Les sels alcalins en ont une faible, mais franchement salée, et qui ressemble à celle des phosphates. La saveur des sélénites terreux et métalliques, rappelle celle de la base, comme il arrive pour les sels des autres acides.

Arséniates. A l'aide du chalumeau, on les reconnaît par l'odeur qu'ils répandent au feu de réduction. Fondus avec de l'acide borique et de la poudre de charbon dans l'extrémité d'un tube de verre fermé par un bout, ils donnent un sublimé d'arsenic métallique. La présence de l'arsenic étant constatée, on peut distinguer l'acide arsenique de l'acide arsénieux, par le précipité brun que le nitrate argentique fait naître dans les arséniates. Du reste ils sont, comme les phosphates, précipités par l'eau de chaux; le précipité répand l'odeur d'arsenic quand on le chauffe au chalumeau. Les arséniates insolubles, dissous dans l'acide nitrique, donnent, par l'acétate plom-

bique, un précipité de sous-arséniate plombique, qui fond au chalumeau, et se réduit avec un dégagement très-fort d'arsenic. Quand on sursature d'acide un arséniate, et qu'on étend la liqueur de beaucoup d'eau, il est très-difficile d'en précipiter l'acide par le gaz sulfide hydrique, et on n'y parvient que par une action prolongée; la décomposition s'effectue avec beaucoup plus de facilité lorsque la dissolution est concentrée. Le précipité est d'un jaune clair. L'acide arsenique forme, avec les bases, des soussels et des sels acides dans la même proportion que l'acide phosphorique, et les arséniates ressemblent aux phosphates sous les mêmes rapports, et au même degré, que les séléniates aux sulfates.

Arsenites. Pour y reconnaître la présence de l'arsenic, on les traite comme les arséniates; ils en diffèrent en ce que le nitrate argentique y produit un précipité jaune clair, surtout quand ils sont bien saturés, et que la dissolution du nitrate ne renferme point d'acide libre. Quand on ajoute aux arsenites un excès d 'acide, ils donnent instantanément par le gaz sulfide hydrique un précipité d'un beau jaune. Ils produisent avec les sels cuivriques une couleur verte, connue sous le nom de vert de Scheele; cette réaction n'est cependant pas sûre. Chauffés à l'état solide, dans des vases distillatoires, ils donnent souvent de l'acide arsénieux ou de l'arsenic, et dans ce dernier cas, il reste un arseniate.

Leurs différens degrés de saturation n'ont pas été suffisamment étudiés, mais ils paraissent correspondre à ceux de l'acide phosphoreux.

Chromates. Ils se distinguent par leur couleur jaune, orange ou rouge. Au chalumeau ils colorent les flux, en vert, tant au feu d'oxidation qu'au feu de réduction. Mêlés avec des chlorures ou des fluorures, et avec de l'acide sulfurique concentré, ou, mieux encore, avec de l'acide anhydre, ils donnent, quand on les fait chauffer dans des vases métalliques, un gaz rouge, qui peut être condensé en un liquide orange; ce gaz fume à l'air, et se dissout dans l'eau, à laquelle il communique une teinte

jaune ou rouge. Avec l'alcool et l'acide hydrochlorique, ils donnent naissance à de l'éther et se transforment en chlorure de chrôme, qui colore la dissolution en vert.

L'acide chromique forme des sels acides, dans lesquels l'acide est doublé, et des soussels dans lesquels, la base se multiplie par 1 $\frac{1}{2}$ et par 2.

Molybdates. Ils ont une faible saveur métallique : les acides y produisent un précipité, qui se dissout dans un excès d'acide, l'acide nitrique excepté. Si l'on met alors du zinc dans la liqueur acide étendue d'eau, elle devient d'abord bleue, puis verte, ensuite, par une action prolongée du zinc, noire et opaque; enfin il se précipite de l'oxide molybdeux. Si, au lieu d'employer du zinc, on fait digérer la dissolution acide avec du cuivre, la liqueur devient d'un rouge foncé et transparente. Mêlés à l'état sec, avec du sel ammoniac, et chauffés, les molybdates donnent une masse noire, qui, traitée par l'eau, laisse de l'oxide molybdique, soit seul, soit mêlé avec la base à l'état de chlorure, lorsque ce dernier est insoluble dans l'eau. Traités par le chalumeau, ils donnent avec les flux une masse brune, au feu de réduction, et avec le carbonate sodique, du molybdène ou un alliage de ce métal avec le radical de la base, quand celle-ci est réductible.

Dans les sels acides, la quantité d'acide molybdique est doublée. On ne connaît point de soussels.

Tungstates. Ils ont une saveur amère, métallique. Les acides les décomposent, et précipitent l'acide tungstique, qui ne se rédissout pas dans un excès d'acide. Lorsqu'on fait digérer du zinc dans le mélange acide, l'acide tungstique devient d'abord bleu, puis d'un rouge cuivreux; mais le principe colorant, qui est de l'oxide tungstique, ne se trouve pas dans la dissolution; quand on enlève le zinc, cet oxide absorbe promptement l'oxigène et repasse à l'état d'acide tungstique. Fondus au chalumeau, avec du phosphate ammonico-sodique, les tungstates colorent ce flux en beau bleu, au feu de réduction, à moins que la base combinée avec l'acide ne soit elle-même colorée, et ne change par cela même la

nuance; dans ce cas, on commence par enlever la base au moyen d'un acide. Au feu d'oxidation, la couleur bleue passe au jaune, ce qui la distingue du bleu de cobalt, qui reste le même à l'un et à l'autre feu. Lorsqu'on ajoute un peu d'étain au mélange, il est plus facile de faire paraître la couleur bleue, que quand on le traite au feu de réduction seulement. Si le tungstate renferme du fer, le verre devient rouge au feu de réduction, et vert quand on a ajouté de l'étain. Chauffés au feu de réduction avec du carbonate sodique, ces sels donnent du tungstène, ou des alliages de tungstène.

Les tungstates se comportent comme les molybdates, relativement à leurs différens degrés de saturation.

Antimoniates et antimonites. Ils sont précipités par les acides, dont un excès ne dissout pas le précipité, qui prend une teinte rouge de feu, quand on fait passer du gaz sulfide hydrique à travers le mélange. Si on met ces sels en digestion dans de l'acide hydrochlorique, ou d'abord dans du surtartrate potassique et ensuite dans de l'acide hydrochlorique, en plongeant un fer poli dans la liqueur, l'antimoine se réduit et se précipite, sous forme d'une poudre métallique foncée, que la facilité avec laquelle elle entre en fusion et brûle, caractérise suffisamment. L'acide tartrique trouble la dissolution des antimoniates, mais le précipité se dissout, à l'aide de la chaleur, dans une quantité suffisante d'acide tartrique. Pour distinguer les antimoniates des antimonites, il n'existe aucun autre moyen, que de mettre l'acide en liberté, et d'observer s'il dégage ou non de l'oxigène, quand on le calcine. Les antimoniates métalliques sont difficiles à reconnaître; il faut en extraire l'acide antimonique à l'aide d'un sulfhydrate, et précipiter ensuite le sulfure d'antimoine par l'acide hydrochlorique.

On ne s'est point occupé des différens degrés de saturation de ces sels.

Tellurates. Ils sont tous très-peu solubles. Au chalumeau, sur le charbon, ils se réduisent tous très-facilement, avec détonation et en donnant un feu vert. Le meilleur moyen pour reconnaître la présence du tel-

lure dans ces sels, consiste à les chauffer avec un peu de potassium, dans un tube fermé par un bout; après quoi on introduit la masse dans une très-petite quantité d'eau, qui, si le sel contenait du tellure, prend une teinte rouge vineuse, due à du tellurure potassique.

Les différens degrés de saturation de ces sels n'ont pas été examinés.

Tantalates. On les reconnaît à l'insolubilité de l'acide dans l'acide hydrochlorique, et à ce que les sulfhydrates ne leur font éprouver aucun changement. Il est vrai que les silicates et les titanates sont dans le même cas, mais les tantalates diffèrent des premiers, par la couleur blanc de lait que présente leur acide, quand il est mis à nu par des acides plus forts, par leur pesanteur, et par la propriété qu'ils ont, quand on les fait dissoudre en quantité suffisante, au chalumeau, dans du borax fondu, de donner un verre limpide, qui devient d'un blanc de lait, par le refroidissement, ou bien au flamber. Ils diffèrent des titanates, en ce qu'ils ne colorent pas les flux au feu de réduction.

Les différens degrés de saturation ont été peu étudiés; dans les soustantalates qu'on rencontre dans la nature, la base se multiplie par $1\frac{1}{2}$ et par 3.

Titanates. Par la voie humide ils se comportent comme les précédens; mais, au chalumeau, ils présentent une propriété distinctive: lorsqu'on les traite par le phosphate ammonico-sodique, à un bon feu de réduction, ou bien à un feu moins intense, en y ajoutant de l'étain, ils donnent un verre doué d'une belle couleur pourpre tirant sur le bleu, qui augmente d'intensité par le refroidissement, et qui devient même noire, quand on a employé trop de titanate.

C. *Sulfosels.*

Sulfophosphates et sulfophosphites. Ils sont pour ainsi dire inconnus jusqu'à présent. On obtient les premiers en faisant digérer, dans des vases fermés, une dissolution concentrée de persulfure de potassium ou de

sodium avec du phosphore, jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement décolorée; on prépare les seconds en traitant le quadrisulfure de potassium de la même manière, avec du phosphore. Les combinaisons sont incolores; quelques-unes ont une teinte tirant légèrement sur la couleur de chair.

Sulfhydrates. En parlant du sulfide hydrique, j'ai dit qu'il convertit tous les alcalis, toutes les terres, et les oxides des autres métaux en sulfures métalliques, c'est-à dire en bases de sulfosels. Huit de ces sulfobases, celles qui sont produites par les alcalis et les terres alcalines, s'unissent au sulfide hydrique, pour donner naissance à des sels, qui sont solubles dans l'eau, et qui ont une saveur et une odeur hépatiques très-désagréables. Cette odeur n'appartient pas au sel lui-même, mais elle est la suite de la décomposition continuelle que leur fait éprouver l'acide carbonique de l'air, d'ou résulte un dégagement de gaz sulfide hydrique. Les sels qui sont formés par les sulfobases de potassium, de sodium et de lithium, peuvent être chauffés jusqu'au rouge, à l'abri du contact de l'air, sans perdre leur sulfide hydrique. Le sel d'ammonium est volatil; les autres sont décomposés par la chaleur; ceux de calcium et de magnésium ne peuvent être obtenus qu'à l'état de dissolution. Pour distinguer un sulfhydrate du sulfure qui lui sert de base, on ne peut regarder comme un caractère, l'effervescence, due au dégagement du gaz sulfide hydrique, que les acides y font naître; car, à la quantité près, ce dégagement est le même dans les deux cas. Le meilleur moyen pour reconnaître si le sel sur lequel on opère est un sulfhydrate, est d'employer, au lieu d'un acide, une dissolution neutre et concentrée d'un sel zincique, manganeux ou ferreux; les sulfobases donnent alors un sulfure sans dégagement de gaz sulfide hydrique, tandis qu'avec les sulfhydrates il y a en même temps dégagement de ce gaz. Les sulfhydrates sont décomposés par l'air; lorsque l'accès de ce dernier est limité, le sulfide hydrique seul est décomposé, et il reste un sulfobase, qui se dépose

sous forme de cristaux jaunes, parce que les sulfures de lithium et des radicaux des terres sont presque tous peu solubles. Si au contraire l'air a un libre accès, une partie de la sulfobase s'oxide, et se transforme en hyposulfite; tandis qu'une autre partie passe à un plus haut degré de sulfuration. De là vient que les sulfhydrates, quoique sans couleur par eux-mêmes, jaunissent presque instantanément lorsqu'on les met en contact avec l'air. Les sulfhydrates sont décomposés par toutes les oxibases, qu'ils transforment, par leur sulfide hydrique, en sulfures: dans ce cas, une oxibase plus faible échange toujours son oxigène contre le soufre d'une base plus forte, de manière que quand le sulfhydrate potassique est décomposé, par exemple, par de l'oxide cuivrique ou de l'oxide zincique, il se forme du sulfure de cuivre ou de zinc, de l'eau et de la potasse. On ne connaît point encore de sulfhydrates ayant un autre degré de saturation que celui dans lequel le soufre de la base est égal à celui de l'acide.

Sulfocarbonates. Il est très-difficile de les avoir à l'état de pureté parfaite, parce que le sulfide carbonique ne décompose pas les degrés supérieurs de sulfuration des sulfobases, lesquels degrés supérieurs se mêlent, par conséquent, toujours avec les sulfocarbonates, et parce que ce sulfide décompose difficilement les oxibases, cas dans lequel il se forme un oxicarbonate et un sulfocarbonate. Le meilleur moyen pour préparer ces sels consiste à faire dégérer à la température de 30 degrés, un mélange de sulfide carbonique, d'eau et d'un sulfure alcalin, par exemple, du sulfure de potassium, de barium ou de calcium, dans un vase fermé, et rempli avec le mélange. Il faut ordinairement plusieurs jours pour que la combinaison s'opère complètement. Les dissolutions de foie de soufre dans l'alcool, auxquelles on ajoute du sulfide carbonique, donnent bien naissance à un sulfocarbonate, mais elles précipitent très-imparfaitement le soufre des dissolutions hépatiques des alcalis dans l'alcool, et ne le précipitent pas du tout de celles des terres alcalines. L'eau sépare

du sulfide carbonique, et laisse du foie de soufre non altéré, ou un mélange d'un sulfocarbonate et d'un sursulfure. Les sulfocarbonates à radical alcalin ont une couleur orange plus foncée que celle du foie de soufre; leur saveur est d'abord fraîche et poivrée, et devient ensuite hépatique. Ils sont tous décomposés par la calcination en vases clos. Ceux à radical alcalin fondent et se transforment en un plus haut degré de sulfuration du radical de la base, en mettant du charbon à nu. L'eau que l'on met en contact avec le résidu, dissout un sulfure métallique contenant trois fois autant de soufre que la sulfobase; tandis que le charbon reste sous forme d'une poudre noire. Les sels produits par les sulfobases des terres alcalines et des métaux proprement dits, abandonnent le sulfide carbonique, et laissent un sulfure métallique. Les phénomènes deviennent quelquefois plus compliqués quand le sel contient de l'eau, parce que celle-ci est décomposée, mais il est toujours facile de s'en rendre compte. Les sulfocarbonates en dissolution concentrée, et ceux qui sont secs, n'éprouvent point ou n'éprouvent que peu d'altération par l'influence de l'air, et on peut les conserver pendant long-temps. Les sulfocarbonates dont le radical de la base peut donner un sel d'un degré de sulfuration plus élevé (par exemple le sulfocarbonate ferreux), absorbent de l'oxigène pendant la dessiccation, et se transforment en un mélange, peut-être même en une combinaison d'hydrate à un plus haut degré d'oxidation (dans cet exemple d'hydrate ferrique), et de sulfocarbonate à un plus haut degré de sulfuration (sulfocarbonate ferrique), composé qui ne subit plus ensuite d'altération. Les sulfocarbonates des quatre alcalis et des quatre terres alcalines sont tous solubles dans l'eau; les autres sont insolubles, mais se dissolvent en plus ou moins grande quantité dans les premiers. Quand on mêle un sulfocarbonate soluble avec de l'acide hydrochlorique, il se sépare un corps jaune, oléagineux, qui a été décrit, page 207 du volume précédent, sous le nom d'acide hydrosulfocarbonique, et qui est une combi-

naison de sulfide hydrique (formé par la décomposition de la sulfobase), avec le sulfide carbonique mis à nu. La liqueur ressemble d'abord à un lait jaune, et il se passe quelque temps avant que le corps oléagineux se rassemble. Les oxibases faibles décomposent ces sels de telle manière, que le radical plus faible se transforme en un sulfocarbonate, tandis que le radical plus fort s'oxide aux dépens de l'autre. L'air décompose très-rapidement les dissolutions étendues des sulfocarbonates; il suffit de les faire bouillir, même à l'abri du contact de l'air, pour qu'il se forme un carbonate, tandis qu'il se dégage du gaz sulfide hydrique, produit aux dépens de l'eau qui se décompose.

Il existe des sulfocarbonates avec excès de base, mais les proportions constituantes de ces sels ne sont pas connues. Les sels neutres ont une composition telle, que quand le soufre est changé contre une quantité proportionnelle d'oxigène, on obtient des carbonates neutres.

Sulfocyanhydrates. Ces sels résultent de la combinaison de sulfobases avec un composé électronégatif de soufre, qui a été décrite sous le nom d'acide hydrosulfocyanique (t. II, p. 215). Ils sont, pour la plupart, d'un jaune citron plus ou moins foncé. Ils ont la propriété caractéristique de donner, par les sels cuivriques, un précipité jaune, qui ne change point, et par le plomb et le mercure, un précipité jaune clair, qui passe promptement au noir. Ceux d'entre ces sels qui sont solubles, et dont on expose les dissolutions, en vases ouverts, à l'air libre, sont convertis en sulfocyanures; tandis que l'hydrogène de leur principe électronégatif forme de l'eau avec l'oxigène de l'air, et que le soufre de la base se sépare sous forme cristalline. Si on les traite par un oxide métallique, l'hydrogène s'oxide aux dépens de celui-ci, le soufre se combine avec le métal réduit, et la liqueur contient alors en dissolution un sulfocyanure, absolument comme si elle avait absorbé l'oxigène de l'air. Ces sels sont décomposés aussi par

l'ébullition; déja une température de + 50 degrés suffit, pour commencer leur destruction; il se dégage du gaz sulfide hydrique, et il se dépose une poudre jaune, qui paraît être de l'acide hydrohypersulfocyanique. Soumis à la distillation sèche, ils ne donnent aucun produit contenant de l'oxigène, preuve que cet élément n'entre pas dans leur composition. Les proportions entre leur principes constituans sont telles, que, quand l'hydrogène de l'acide se combine avec le soufre de la base, pour donner naissance à du gaz sulfide hydrique, il reste un sulfocyanure.

Sulfarséniates. Ces sels contiennent le degré de sulfuration de l'arsenic, qui correspond par sa composition à l'acide arsenique. Leur couleur varie. Les sulfarséniates des métaux alcalins sont d'un jaune citrin à l'état anhydre, et incolores ou jaunâtres, lorsqu'ils contiennent de l'eau combinée. Leur saveur est hépatique, avec un arrière-goût amer, extrêmement nauséabonde. Décomposés par un acide, ils répandent une odeur hépatique particulière, semblable à celle de l'orpiment dans du vernis à l'huile de lin. Il se dégage en même temps du gaz sulfide hydrique, lorsque les sels sont à l'état solide ou en dissolution concentrée, tandis qu'on n'aperçoit aucun dégagement de gaz quand les dissolutions sont étendues. Les sels que forment les radicaux des alcalis, des terres alcalines, de la glucine, de l'yttria, et un très-petit nombre de métaux, sont solubles dans l'eau, les autres ne s'y dissolvent pas. Ils ont beaucoup de tendance à former des sels avec excès de base, dont la plupart cristallisent, propriété qu'on ne rencontre que raremedt parmi les sels neutres. Quelques sulfarséniates se combinent avec un excès de l'élément électronégatif, mais lorsqu'on les traite par l'eau, ils ne sont pas complètement sursaturés de sulfide arsenique; en outre, la concentration et la température exercent de l'influence sur l'état de saturation. Une dissolution qu'on fait bouillir avec un excès du sulfure électronégatif, en dépose une portion par le refroidissement. L'alcool décompose les dissolutions concentrées neutres de ces sels; il se précipite un soussel,

et il reste en dissolution un sel contenant le double de sulfide arsenique, qui se décompose par la distillation, de la manière que j'ai indiquée dans le deuxième volume, page 440. Par la distillation sèche, les sulfarséniates neutres donnent du soufre et se transforment en sulfarsénites. Les soussulfarséniates, au contraire, n'éprouvent aucune altération. Les soussulfarséniates à radical alcalin, et même celui de barium, ne sont pas décomposés quand on les chauffe au rouge blanc; mais tous les autres abandonnent le sulfide arsenique plus ou moins complètement, en laissant la sulfobase. Chauffés à l'air libre, ils se décomposent assez facilement, et laissent la base à l'état de sulfate ou simplement à l'état oxidé; quelquefois, et c'est ce qui arrive aux sels métalliques, le résidu contient aussi de l'arseniate. A l'état de dissolution, ils sont décomposés par les oxides métalliques: il se forme un arséniate dans la liqueur, et il se précipite un soussulfarséniate. Les dissolutions concentrées de ces sels se conservent assez bien à l'air libre, mais celles qui sont étendues se décomposent, quoique avec beaucoup de lenteur, de sorte qu'il faut plusieurs mois pour que la décomposition soit complète. La liqueur se trouble, dépose du sulfide arsenique et du soufre, et renferme, outre du sulfarséniate non encore décomposé, de l'arsénite et de l'hyposulfate, lequel se trouve converti en sulfate, quand la décomposition est achevée. Les sulfarséniates donnent facilement des sels doubles; lorsque les oxisels peuvent produire des sels doubles, les sulfarséniates correspondans en forment aussi. En outre, les sulfarséniates alcalins dissolvent uue grande partie des sulfarséniates métalliques.

Dans les sulfarséniates dont on connaît avec quelque certitude les différens degrés de saturation, le soufre du sulfide arsenique est à celui de la base comme 5 : 1, 2 et 3, et de même que dans les oxisels, c'est la proportion 5 : 2 qui constitue la combinaison neutre.

Sulfarsénites. Ces sels renferment le sulfide arsénieux, c'est-à-dire le sulfure d'arsenic, qui correspond par sa

composition à l'acide arsénieux. Pour les obtenir à l'état neutre et sous forme solide, il faut employer la voie sèche; car leurs dissolutions sont décomposées à un certain degré de concentration, et déposent une poudre brune, qui est un sulfohyparsénite, tandis qu'il reste dans la liqueur un soussulfarséniate; cependant la décomposition n'est complète qu'au moment où ce dernier sel cristallise. En étendant d'eau la liqueur, et la faisant bouillir, le précipité brun se redissout, et le sulfarsénite se reproduit. La décomposition s'opère aussi quand on traite, par une petite quantité d'eau, les sels obtenus par la voie sèche, ou qu'on ajoute de l'alcool à une dissolution étendue de sulfarsénite; dans ce dernier cas, il se précipite un soussel, qui devient noir en peu d'instans, parce qu'il subit la décomposition dont il vient d'être parlé. Quand on précipite par l'alcool les dissolutions des soussulfarsénites ammonique, barytique et calcique, cette décomposition du soussel précipité n'a pas lieu; elle ne s'effectue, que quand la dissolution renferme un sel neutre, ou un sel contenant un excès de sulfide arsénieux. Lorsqu'à la température ordinaire de l'air, on dissout du sulfide arsénieux jusqu'à parfaite saturation dans de l'alcali caustique étendu, ou dans un sulfhydrate alcalin, il en résulte un sel qui contient deux fois autant de sulfide arsénieux que le sel neutre, et si on met digérer ce sel avec un excès de sulfide arsénieux préparé par la voie humide, ce dernier se convertit en sulfide hyparsénieux, parce que la liqueur dépose de l'arsenic, et que le sulfarsénite se convertit en sulfarséniate. Les sulfarsénites à base alcaline ne sont pas décomposés par la distillation sèche; la sulfobase retient, à la chaleur rouge, plusieurs fois autant de sulfide arsénieux qu'il en faut pour la saturer exactement. Les autres sels sont décomposés par la calcination; il distille du sulfide arsénieux, et il reste, ou un soussel, ou la sulfobase seule.

Les sulfarsénites se comportent comme les sulfarséniates, quand on les met en contact avec les oxides métalliques, les acides, où l'air, ou qu'on les expose à l'action

simultanée de l'air et du feu. Dans leurs différens degrés de saturation, le soufre du sulfide arsénieux est à celui de la sulfobase comme 3 : 1, 2 et 3; c'est la proportion 3 : 2 qui constitue la combinaison neutre.

Sulfohyparsénites. Ces sels contiennent le sulfide hyparsénieux ou réalgar, auquel ne correspond, que l'on sache, aucune combinaison d'arsenic et d'oxigène. On les obtient par la voie sèche quand on fait fondre des sulfobases avec du sulfide hyparsénieux, ou des sulfarsénites avec de l'arsenic; mais ils peuvent alors retenir tant de sulfide hyparsénieux, que la masse fondue n'est plus soluble dans l'eau. La combinaison neutre obtenue par la voie sèche est décomposée par l'eau; elle dépose du sulfure d'arsenic noir ou brun foncé, et se transforme en un sulfarséniate. Ces sels ne peuvent pas être préparés, en traitant immédiatement le sulfide hyparsénieux par la potasse caustique ou par un sulfhydrate, parce qu'il se forme ainsi, comme dans le cas précédent, un sulfarséniate et du sulfure noir d'arsenic. Mais on les obtient en faisant dissoudre du sulfide arsénieux, à l'aide de l'ébullition, dans une dissolution un peu concentrée de carbonate potassique ou sodique, et filtrant la dissolution encore bouillante, qui est incolore et limpide; par le refroidissement, elle se trouble et laisse déposer en abondance une matière brune et floconneuse, semblable à du kermès minéral, qui est une combinaison neutre de sulfure alcalin et de sulfide hyparsénieux. On les obtient aussi en évaporant des sulfarsénites jusqu'au point de cristallisation. Ces sels sont rouges ou d'un brun foncé; la plupart d'entre eux ne se dissolvent pas dans l'eau. Ceux à base alcaline sont décomposés par l'eau pure, qui les transforme en un soussel soluble, et en un sursel insoluble. Les acides en séparent du sulfide hyparsénieux. Du reste, ils ont été peu examinés.

Sulfomolybdates. Ces sels contiennent le sulfide molybdique, ou degré de sulfuration qui correspond à l'acide molybdique. Ceux qui ont pour base les alcalis

et les terres alcalines sont solubles dans l'eau; la dissolution neutre a une belle couleur rouge; lorsqu'elle contient un excès de sulfide molybdique, elle tire sur le brun, et quand la sulfobase y prédomine, elle est rousse. Les sulfomolybdates cristallisent; les cristaux sont, tantôt bruns ou d'un rouge rubis, tantôt d'un rouge rubis, vus par transparence, et, vus par réflexion, d'un beau vert semblable à celui des ailes vertes de divers coléoptères. Ils sont décomposés par les acides; ceux-ci, mis en excès, en dégagent du sulfide hydrique, et précipitent une poudre d'un brun noirâtre presque noir, qui est du sulfure molybdique. Ils sont décomposés par la distillation sèche; tantôt la sulfobase se combine avec le soufre du sulfide molybdique, et lorsqu'on verse de l'eau sur ce degré supérieur de sulfuration de la base, il s'y dissout en laissant du sulfure molybdique; tantôt, quand la base n'est pas susceptible de passer à un plus haut degré de sulfuration, le soufre se volatilise, et le résidu contient une combinaison ou bien un simple mélange de sulfure molybdique avec la sulfobase. Réciproquement le sulfide molybdique ne décompose pas, par la voie humide, les degrés supérieurs de sulfuration des radicaux des alcalis et des terres alcalines. Les dissolutions neutres concentrées se conservent assez bien à l'air; mais elles sont décomposées très-promptement, quand la liqueur renferme un excès, soit de sulfobase, soit d'une oxibase. La dissolution étendue des sels neutres, exposée à l'air, devient peu à peu plus foncée en couleur; une partie de la base absorbe de l'oxigène et passe à l'état d'hyposulfite, tandis qu'il se forme dans la liqueur un sulfosel avec excès de sulfide molybdique, lequel finit par se décomposer lui-même, de sorte qu'il se dépose du sulfide molybdique et que la liqueur devient bleue; cette dernière contient alors l'oxibase combinée, tant avec un des acides du soufre qu'avec de l'acide molybdique, et la couleur bleue provient de la présence du molybdate molybdique. Cependant cette décomposition marche avec tant de lenteur, que pendant qu'elle

s'opère, la liqueur se dessèche et qu'il faut redissoudre le sel plusieurs fois, avant qu'il soit complètement décomposé.

Les sulfomolybdates ont plusieurs degrés de saturation. Dans les sels neutres le soufre du sulfide est à celui de la base comme 3 : 1.

Hypersulfomolybdates. Ces sels contiennent un degré de sulfuration du molybdène, dans lequel il entre deux fois autant de soufre que dans le sulfure molybdique, et qui n'a pas de correspondant parmi les combinaisons du métal avec l'oxigène. Tous ces sels sont d'une couleur rousse ou rouge, pulvérulens et rarement cristallisés. Ils sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux à base alcaline, qui ne se dissolvent presque pas dans l'eau froide, mais qui sont dissous par l'eau bouillante, et ne se déposent pas par le refroidissement de la liqueur. Les dissolutions sont d'un rouge foncé. Les acides décomposent ces sels, en dégagent du sulfide hydrique, et mettent en liberté du sulfure de molybdène, qui se présente sous forme de flocons d'un beau rouge foncé.

Sulfotungstates. Leur saveur est hépathique. Les dissolutions sont jaunes ou rouges. Les sels cristallisés ont quelquefois une belle couleur rouge de rubis. Les sursels sont d'un brun foncé. Les sursels et les sels neutres se maintiennent assez bien en dissolution, même quand ils sont exposés au contact de l'air. Du reste, on peut leur appliquer, en général, ce que j'ai dit des sulfomolybdates. Dans les sulfotungstates neutres, le sulfide contient trois fois autant de soufre que les bases.

Sulfantimoniates, *sulfantimonites* et *hyposulfantimonites.* Ceux à base alcaline sont tous solubles dans l'eau et cristallisables; ils ont été très-peu examinés. Les sels neutres ne peuvent être obtenus que sous forme sèche; lorsqu'on veut les dissoudre ils se décomposent, et l'eau ne dissout que des soussels. L'eau bouillante dissout une combinaison plus saturée de sulfide, que celle dont se charge l'eau froide; mais par le refroidissement elle abandonne le sulfide qu'elle avait dissous en plus. La na-

ture offre quelques hyposulfantimonites à base métallique.

Sulfotellurates. Ils sont d'un jaune clair. De même que les sels précédens, on ne peut les obtenir, à l'état neutre, que sous forme sèche. L'eau dissout la base, avec un tiers seulement du sulfide. La dissolution du sel basique se décompose promptement par le contact de l'air : il se forme un hyposulfite, et le sulfide se précipite. Les sulfotellurates à base alcaline peuvent être calcinés en vases clos, sans abandonner du soufre ni du tellure; ceux dont les bases sont faciles à réduire, perdent tout leur soufre, et laissent une telluribase; ou bien ils n'abandonnent que la majeure partie du soufre, et alors il reste un mélange d'une sulfobase avec une telluribase. Dans les sulfotellurates solubles la base contient une fois et demie autant de soufre que le sulfide; ils cristallisent et renferment de l'eau de cristallisation.

Sulfostannates. Ils contiennent le sulfide stannique dont la composition correspond à celle de l'oxide stannique. Ceux qui ont pour base un alcali ou une terre alcaline se dissolvent dans l'eau; l'alcool les précipite de la dissolution, et les sels à base alcaline prennent dans ce cas une consistance oléagineuse. Ils supportent la calcination en vases clos, sans être décomposés. Ils ne forment point de sursels; car en mettant la dissolution d'un sulfostannate neutre en digestion avec du sulfide stannique, la base alcaline se convertit en persulfure, et le sulfide en sulfure sustanneux. Dans les combinaisons neutres le sulfide contient deux fois autant de soufre que la base.

Il existe en outre des *sulfoséléniates*, mais seulement à bases faibles; car les sulfures alcalins se transforment en persulfures aux dépens du sulfide sélénieux, et réduisent le sélénium. On connaît aussi des *sulfaurates*, des *sulfiridates*, des *sulfoplatinates*, etc.; mais dans ces sels les affinités du sulfure électronégatif sont très-faibles.

Il est possible qu'on puisse produire, par la voie sèche, des *sulfoborates*, des *sulfosilicates*, des *sulfot-*

tanates et des *sulfotantalates*, que l'eau convertit sur-le-champ en oxisels, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. C'est ce que l'expérience a constaté pour les sulfotantalates.

1. *Des sels de potassium.*

Les sels de potassium sont, à peu d'exceptions près, très-solubles dans l'eau; beaucoup d'entre eux s'humectent à l'air. Sous forme solide, ils contiennent moins souvent que les sels des autres bases, de l'eau de cristallisation. Ils supportent mieux la chaleur rouge que les autres sels, de sorte que plusieurs acides qui, lorsqu'ils se trouvent combinés avec d'autres bases, sont décomposés ou chassés par la chaleur, se maintiennent dans leur combinaison avec la potasse. Pour reconnaître la présence de la potasse dans un sel, on emploie l'acide tartrique, dont on mêle la dissolution concentrée avec celle du sel; il se précipite alors de suite, ou bien au bout d'un certain temps, du bitartrate potassique; on peut aussi découvrir la potasse, soit en versant dans la liqueur une dissolution concentrée de sulfate aluminique, d'où résulte de l'alun, qui se précipite ou cristallise après quelque temps (cependant les sels d'ammonium possèdent aussi cette propriété); soit en se servant du chlorure de platine, qui donne naissance à un sel double peu soluble dans l'eau, qui se précipite de suite, ou se dépose par l'évaporation, sous forme de petits cristaux jaunes et brillans; mais cette dernière réaction se présente aussi, quand on opère sur des sels d'ammonium, de sorte qu'il faut toujours faire rougir le sel avant d'avoir recours à cet essai.

Pour reconnaître les sels de potassium par la voie sèche, on fait fondre au chalumeau un peu d'oxide niccolique avec du borax; on obtient ainsi un verre jaunâtre, qui devient bleuâtre, lorsqu'on le refond, après y avoir ajouté un sel de potassium. Moins le sel qu'on examine contient de potassium, moins il faut employer

d'oxide niccolique, sans quoi on ne s'aperçoit pas d'un changement de couleur.

A. *Sels haloïdes de potassium.*

Chlorure potassique (muriate de potasse, sel fébrifuge de Sylvius). On l'obtient comme produit secondaire dans plusieurs opérations chimiques et pharmaceutiques, surtout dans le raffinage du nitre, où la plus grande partie du sel qui cristallise pendant l'évaporation des liqueurs, n'est que du chlorure potassique. Il ressemble au sel marin, a la même saveur et cristallise comme lui, en cubes ou en prismes rectangulaires; mais il est plus soluble dans l'eau, et produit un plus grand froid en se dissolvant, ce qui le fait rechercher par ceux qui préparent des glaces. Si l'on dissout une partie de chlorure potassique, réduit en poudre fine, dans quatre parties d'eau, contenue dans un vase de verre mince, placé sur un corps mauvais conducteur du calorique, la température s'abaisse d'environ 11,4 degrés, pendant que la dissolution du sel, qu'on a soin de remuer, s'opère; le sel marin ne fait baisser la température que de 1,9 degrés, toutes les circonstances étant égales d'ailleurs. 100 parties d'eau, à 0 en dissolvent 29,2 de chlorure potassique, et pour chaque degré au-dessus de 0, l'eau en dissout 0,2738 de plus. Ce sel se dissout aussi dans l'alcool. Ses cristaux ne contiennent point d'eau de cristallisation, entrent en fusion au rouge brun, et se volatilisent peu à peu dans des vases ouverts.

Bromure potassique. On le prépare en saturant du brome avec de l'hydrate potassique. La dissolution renferme à la fois du bromate et du bromure potassiques; on l'évapore jusqu'à siccité, et on chauffe le résidu, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxigène. Le bromate est alors converti en bromure. On peut aussi décomposer la dissolution du bromate par le gaz sulfide hydrique; mais pour cela il est nécessaire que le sel ne contienne pas un excès de base. Le bromure potassique est

très-soluble dans l'eau; il cristallise par l'évaporation, comme le chlorure, en cubes ou en prismes rectangulaires. Les cristaux ne contiennent point d'eau de cristallisation; ils décrépitent quand on les chauffe, et entrent en fusion sans subir d'altération. Ce bromure est légèrement soluble dans l'alcool.

Iodures de potassium. 1° *Iodure potassique.* On l'obtient en dissolvant de l'iode dans de la potasse caustique, jusqu'au point où la liqueur commence à se colorer; on évapore ensuite celle-ci, jusqu'à ce que l'iodate potassique cristallise; on décante, on évapore à siccité la liqueur qui contient l'iodure potassique, et on fait fondre le résidu salin, pour détruire l'iodate potassique qui pourrait s'y trouver mêlé. L'iodate potassique obtenu en premier lieu peut également être réduit en iodure, de la même manière que le bromate, c'est-à-dire à l'aide du sulfide hydrique. On peut aussi évaporer la dissolution et fondre la masse saline, sans commencer par en séparer l'iodate; mais dans ce cas, elle bouillonne et sautille pendant la fusion, ce qui peut donner lieu à des pertes. L'iodure potassique fondu est cristallin et nacré; à une très-haute température, il se volatilise; il est très-soluble dans l'eau et s'humecte à l'air. En refroidissant une dissolution très-concentrée, on peut l'obtenir cristallisé sous forme de prismes rectangulaires à quatre pans, qui ne renferment point d'eau de cristallisation. On commence depuis peu à employer ce sel en médecine. Parmi les différens procédés qu'on a indiqués pour le préparer économiquement, celui qui a été décrit ci-dessus me paraît le meilleur. Baup propose de mêler l'iode avec de l'eau et de la limaille de fer en excès : on obtient ainsi une dissolution d'iodure de fer, que l'on décompose par le carbonate potassique, qu'on filtre et qu'on évapore. Mais il est difficile d'exécuter cette opération de manière à éviter la présence d'un excès de potasse, et en outre on est exposé à une plus grande perte que celle qu'on éprouve par le sautillement de la masse pendant la décomposition de l'iodate:

cette perte provient, soit de la filtration et du lavage, soit de ce que le fer passe à un plus haut degré d'oxidation, se précipite dans cet état, et entraîne avec lui une certaine quantité d'iode.

On trouve quelquefois, dans le commerce, de l'iodure de potassium falsifié avec du chlorure. D'après Turner, on peut découvrir cette fraude, en dissolvant une partie d'iodure dans 12,000 parties d'eau, et ajoutant un peu de dissolution de platine à la liqueur qui devient d'un rouge de garance. Ou bien on dissout une partie d'iodure dans 40,000 parties d'eau, et on y ajoute du nitrate mercureux, ce qui donne lieu à un trouble jaune-verdâtre, visible encore lorsqu'on y verse 20,000 parties d'eau en sus. Il est évident que si une portion de la substance qui s'est dissoute était un autre sel que de l'iodure, ces réactions seraient trop faibles pour qu'on pût les apercevoir.

2° *Biiodure de potassium.* Suivant Baup, on l'obtient en dissolvant l'iodure dans l'eau, et faisant macérer dans la liqueur de l'iode en excès, jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus. Plus la dissolution est étendue, et plus la saturation s'opère avec lenteur; cependant on finit toujours par y arriver. Dans ce sel, le potassium est combiné avec une fois autant d'iode que dans l'iodure précédent; la liqueur devient d'un brun foncé. Le potassium ne possède aucun degré d'oxidation qui corresponde à cette combinaison. Quand on décompose cet iodure par un acide, on obtient un sel potassique, et il se forme en même temps cette espèce d'acide hydriodique qui est composé de deux volumes d'iode et d'un volume d'hydrogène, ou acide hydriodique brun. Le biiodure de potassium est inconnu sous forme solide.

3° *Triiodure de potassium.* On le prépare, d'après Baup, en dissolvant l'iodure potassique dans un poids d'eau égal au sien, et le faisant macérer avec plus d'iode qu'il n'en peut dissoudre. La dissolution qui est noire ou d'un bleu noirâtre, paraît d'un rouge foncé quand on la regarde par transparence, et douée d'un éclat presque

métallique lorsqu'on la voit par réflexion. On peut mêler la liqueur avec une quantité d'eau égale à une fois et demie du poids de l'iodure, sans qu'elle soit décomposée; mais si on l'étend davantage, il se précipite de l'iode en lamelles cristallines, tandis qu'il reste du biiodure dans la dissolution. La composition du triiodure est telle, que si le potassium se convertissait en suroxide aux dépens de l'eau, il se formerait de l'acide hydriodique incolore.

Fluorure potassique (fluate de potasse). *Fluorure neutre.* La meilleure méthode pour obtenir ce sel consiste à mêler de l'acide hydrofluorique avec du carbonate potassique, jusqu'à ce que l'acide soit presque saturé. On évapore la liqueur saline jusqu'à siccité, et on calcine le résidu pour chasser l'excès d'acide. Le sel a une saveur salée, âcre. Il réagit comme les alcalis, et tombe en déliquescence à l'air. Sa dissolution dans l'eau cristallise difficilement : on obtient par l'évaporation une liqueur concentrée, qui se maintient coulante tant qu'elle est chaude, mais qui se fige par le refroidissement. Si l'on évapore le sel dans des vases très-plats, à une température de 35 à 40 degrés, on peut en obtenir des cristaux qui sont des cubes ou des prismes rectangulaires à quatre pans, avec une croix diagonale, et qui prennent souvent la forme de trémies, comme il arrive pour le sel marin; mais ces cristaux attirent si rapidement l'humidité de l'air, qu'à peine a-t-on le temps de les examiner. Quand on évapore ou qu'on conserve la dissolution du sel dans un vase de verre, celui-ci est attaqué, et sa surface devient terne. Si l'on mêle une dissolution concentrée de ce fluorure avec assez d'acide acétique pour qu'elle n'exerce plus de réaction alcaline, et qu'on évapore la liqueur, à une très-douce chaleur, jusqu'à siccité, on obtient un sel, dont la dissolution concentrée est neutre, mais ce sel devient acide, par l'addition d'une grande quantité d'eau, et contient alors de l'acide acétique libre. Soumis à la distillation, il donne aussi de l'acide acétique, et laisse du fluorure potassique.

Le fluorure potassique dissout, par la fusion, l'acide silicique, sans être décomposé, et forme avec lui une masse fondue et limpide, qui est d'un blanc d'émail après le refroidissement, et qui est déliquescente à l'air. L'eau lui enlève le fluorure, en laissant l'acide silicique.

Le fluorure potassique ne forme point de soussel. Mais il existe un *fluorure potassique acide* (fluate acide de potasse) qu'on obtient, en ajoutant de l'acide hydrofluorique au fluorure précédent, et évaporant la liqueur dans un vase de platine, jusqu'à ce que le sel cristallise. Ordinairement la masse forme, après le refroidissement, un corps solide et cohérent composé de larges lames, qui se croisent en tous sens, et qui laissent entre elles des interstices trapézoïdaux, dans lesquels l'eau-mère se trouve si bien enfermée, que la masse peut être retirée du vase sans que le liquide s'écoule. Si l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée dans un vase plat, le sel cristallise en tables carrées; si le liquide a plus de hauteur et que l'évaporation soit lente, on obtient des cubes. Il est très-peu soluble dans une liqueur qui contient de l'acide hydrofluorique libre, mais il se dissout facilement dans l'eau pure. Quand on le chauffe, il entre en fusion, donne de l'acide hydrofluorique, qui s'échappe sous forme de vapeurs, et laisse du fluorure potassique; au rouge naissant, la décomposition est complète. Dans ce sel, le fluorure potassique et l'acide hydrofluorique contiennent la même quantité de fluor. Il ne renferme point d'eau de cristallisation, mais lorsqu'on le fait fondre avec de l'oxide plombique, il donne 11,6 pour 100 d'eau, qui provient de l'hydrogène de l'acide, et de l'oxigène de l'oxide plombique.

Fluorure borico-potassique (fluoborate de potasse). Ce sel prend naissance quand on verse goutte à goutte de l'acide hydrofluoborique dans une dissolution de fluorure potassique ou de tout autre sel potassique neutre. Le fluorure se dépose sous forme d'un précipité gélatineux, transparent, qui, lorsqu'on étend la liqueur d'eau,

et qu'on y ajoute de l'acide en excès, joue les couleurs de l'arc-en-ciel quand il est frappé par la lumière. Recueilli sur un filtre, il perd sa transparence, et quand on le comprime encore humide, il produit un bruit semblable à celui que l'amidon fait entendre lorsqu'on appuie le doigt dessus. Après la dessiccation, il forme une poudre farineuse, très-fine et blanche. Il a une légère saveur amère, nullement acide, et ne rougit pas le papier de tournesol. 100 parties d'eau froide en dissolvent 1,42 de ce sel; mais l'eau bouillante le dissout en bien plus grande proportion, et pendant le refroidissement la liqueur laisse déposer de petits cristaux brillans qui ne contiennent point d'eau de cristallisation. L'alcool en prend aussi une petite quantité; mais le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur. Quand on le chauffe, il fond peu de temps avant de rougir, entre en ébullition et dégage du gaz fluoride borique, qui, lorsque le sel n'était pas parfaitement exempt d'eau, se condense sur les parties moins chaudes des parois du vase, sous forme de gouttelettes fines, parfaitement semblables à un sublimé. Il exige pour se décomposer complètement une chaleur forte et soutenue, et laisse enfin du fluorure potassique. Quand on le fait rougir dans un creuset de platine, il se dépose, autour du bord du couvercle, de l'acide borique fondu, précipité du gaz fluoride borique par l'eau de l'air ou celle de la flamme, aux endroits où le gaz pénètre hors du creuset. En versant de l'eau sur le sel incomplètement décomposé par la calcination, la portion non décomposée reste sans se dissoudre. L'acide sulfurique décompose ce sel difficilement et seulement à l'aide de la chaleur; il se dégage d'abord du gaz fluoride borique, ensuite il distille un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide hydrofluoborique liquide. Les bases salifiables ne le décomposent pas. L'ammoniaque caustique ne le dissout qu'en raison de l'eau qu'elle renferme, et si l'on fait bouillir le mélange, le sel potassique cristallise par le refroidissement, sans avoir subi d'altération. Si on le rencontrait mêlé avec

du fluorure silico-potassique, avec lequel il a beaucoup de ressemblance, on pourrait séparer ces deux sels l'un de l'autre par le moyen de l'ammoniaque, qui décompose le second. Les carbonates potassique et sodique dissolvent, à la température de l'ébullition, le fluorure borico-potassique, sans qu'il se dégage de l'acide carbonique; la potasse caustique bouillante le dissout aussi, et par le refroidissement de la liqueur, il se dépose, sans avoir éprouvé aucun changement. Cette affinité puissante explique un phénomène paradoxal, qui consiste en ce que lorsqu'on ajoute de l'acide borique à une dissolution de fluorure potassique acide, la liqueur réagit à la manière des alcalis; il se précipite du fluorure borico-potassique, et la dissolution retient une certaine quantité de fluorure potassique, qui produit cette réaction.

Dans ce sel, comme dans tous les fluoborures, le fluorure (fluorure potassique) est combiné avec une quantité de fluoride borique, qui contient le triple de fluor.

Fluorure silicico-potassique. Ce sel se forme quand on fait tomber goutte à goutte de l'acide hydrofluosilicique dans une dissolution de fluorure potassique ou de tout autre sel potassique. Le fluorure silicico-potassique se précipite alors, sans qu'on aperçoive d'abord un trouble dans la liqueur, surtout quand celle-ci est étendue; mais elle finit par réfléchir les couleurs de l'arc-en-ciel, qui paraissent très-belles surtout à la lumière immédiate du soleil. Peu à peu le précipité se rassemble au fond du vase, où il forme une couche demi-transparente, dans laquelle le jeu des couleurs se concentre. Reçu sur un filtre, lavé et séché, il perd son apparence gélatineuse, et se transforme en une poudre blanche, fine et douce au toucher. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, celle qui est bouillante en dissout un peu plus; et lorsqu'on évapore une dissolution saturée, on obtient de petits cristaux semblables à ceux du fluorure borico-potassique, mais ordinairement plus petits encore; ils

ne contiennent point d'eau de cristallisation. Ce sel entre en fusion au rouge naissant, bout ensuite, et dégage du fluoride silicique, en devenant de plus en plus épais, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du fluorure potassique. Dans des vases ouverts, le dégagement du gaz commence avant la fusion du sel. Celui-ci exige, pour se décomposer complètement, une chaleur rouge longtemps soutenue, moins cependant que celle nécessaire pour la décomposition du fluorure borico-potassique. Le vase dans lequel on opère la calcination se couvre tout autour d'acide silicique, qui y adhère avec force, et que l'humidité de l'air précipite du gaz fluoride silicique. A la température ordinaire, le fluorure silicico-potassique n'est altéré, ni par l'hydrate, ni par le carbonate potassique; mais quand on le fait bouillir avec la dissolution d'un de ces corps, il s'y dissout, et la liqueur donne, par le refroidissement, un dépôt gélatineux d'acide silicique, pendant que le sel s'est transformé en fluorure potassique. Il ne se combine pas avec un excès de potasse, de sorte qu'on ne lui connaît pas de soussel.

Oxifluorure molybdico-potassique (fluate de molybdène et de potasse). On l'obtient en mêlant du fluoride molybdique avec une dissolution chaude de fluorure potassique. Au bout de quelque temps, la combinaison cristallise en paillettes brillantes, incolores, et semblables à celles de l'acide borique. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, se dissolvent dans l'eau bouillante et se précipitent de la liqueur par le refroidissement. A la température de + 50 à + 60 degrés, ce sel perd son eau de cristallisation, qui s'élève à 6,03 pour 100 de son poids, et prend une teinte jaune-grisâtre. A une température plus élevée, il fond, sans être décomposé, et devient d'un brun jaunâtre. Il est composé de molybdate potassique, combiné avec une quantité de fluorure molybdico-potassique telle, que les deux sels contiennent une même quantité de potassium et de molybdène. Dans le fluorure molybdico-potassique, au contraire, le fluoride molybdique renferme trois fois autant de fluor que le fluorure

potassique. L'oxigène de l'eau de cristallisation est double de celui de la potasse.

Oxifluorure tungstico-potassique (fluate de tungstène et de potasse). On l'obtient par un procédé analogue à celui qu'on emploie pour la préparation du sel précédent, auquel il ressemble tellement, qu'on ne peut l'en distinguer au simple aspect. A une température qui s'élève un peu au-dessus de + 100 degrés, il s'effleurit, perd son eau de cristallisation, qui s'élève à 4,58 pour 100, et se réduit en une poudre très-fine. Le sel, ainsi privé d'eau, peut être fondu sans qu'il se décompose. La couleur du sel fondu tire ordinairement un peu sur le vert, et le vase de platine dans lequel on a opéré la fusion, devient d'un brun rougeâtre.

La composition de ce sel est tout-à-fait analogue à celle du précédent.

Fluorure tantalico-potassique (fluate de tantale et de potasse). On l'obtient en mêlant de l'acide hydrofluotantalique avec de la potasse, jusqu'à ce qu'on voie paraître un précipité. Le mélange doit être fait à chaud; par le refroidissement, le sel cristallise en paillettes. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, qui le dissout toutefois complètement quand on en emploie une quantité suffisante. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution, le sel se décompose et donne un dépôt blanc pulvérulent, qui contient plus d'acide tantalique que le sel qui reste dans la liqueur. On obtient aussi ce sel en mêlant du fluorure potassique acide avec de l'acide tantalique et de l'eau, et chauffant la liqueur : après que le sel a cristallisé, la dissolution contient du fluorure potassique neutre. Si l'on dissout du tantalate potassique dans l'eau bouillante, et qu'on ajoute un excès d'acide hydrofluorique à la dissolution, on obtient un sel composé des mêmes élémens, mais en proportions différentes; il cristallise en petites aiguilles courtes, et il est, comme le précédent, peu soluble dans l'eau. Aucun de ces sels ne contient de l'eau combinée, et l'on peut les fondre, sans

les décomposer, en les chauffant jusqu'au rouge blanc dans des vases fermés. Ils ne sont même pas décomposés quand on les fait fondre avec du bisulfate potassique : l'acide sulfurique se dégage, et le sel fondu donne de l'acide hydrofluorique, lorsqu'on vient à le traiter par l'acide sulfurique aqueux.

Fluorure titanico-potassique. On prépare ce sel en versant de la potasse dans de l'acide hydrofluotitanique jusqu'à ce que le précipité produit commence à ne plus se dissoudre dans la liqueur. Le sel cristallise, par le refroidissement, en paillettes semblables à celles de l'acide borique. Par la dessiccation, il devient d'un blanc de lait et soyeux. L'eau le dissout sans le décomposer. Ce sel ne renferme point d'eau combinée; il fond au rouge blanc, sans perdre de fluorure titanique. Si on le fait fondre avec du bisulfate potassique, il subit une décomposition partielle; un peu de fluorure titanique se volatilise, mais la plus grande partie reste. Dans ce sel le fluorure titanique contient deux fois autant de fluor que le fluorure potassique.

Le fluor ne donne point, avec le chrôme et le potassium, de combinaison analogue aux précédentes, du moins n'a-t-on pas pu la produire. Il forme, au contraire, des combinaisons semblables avec le sélénium, l'antimoine, le phosphore et l'arsenic; mais ces composés n'ont pas été étudiés jusqu'à présent. On n'est pas parvenu à obtenir des combinaisons du fluor avec le chlore, ou l'iode et le potassium.

Cyanure potassique (prussiate de potasse). Il se forme quand on brûle des matières animales avec de la potasse; mais ce procédé n'est pas avantageux pour l'obtenir à l'état de pureté. La meilleure manière de le préparer consiste à l'extraire du prussiate de potasse du commerce, qui est du cyanure ferroso-potassique. Après avoir privé ce sel de son eau de cristallisation, on l'introduit dans une cornue de porcelaine, et on le calcine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz nitrogène. Le cyanure ferreux est décomposé, et il reste du cyanure po-

tassique mêlé avec du quadricarbure de fer. On sépare le cyanure du quadricarbure, en dissolvant le premier dans la plus petite quantité d'eau possible, puis on évapore la dissolution à siccité, dans le vide, sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse cristalline, qui se conserve assez bien sous forme sèche, entre en fusion sans se décomposer, et n'éprouve qu'une décomposition incomplète quand on la fait fondre au contact de l'air. Le cyanure potassique a une saveur âcre, un peu alcaline et amère, qui laisse dans le gosier un fort arrière-goût d'acide hydrocyanique. Il réagit à la manière des alcalis, et répand l'odeur de l'acide hydrocyanique. Il est très-soluble dans l'eau : l'alcool en dissout aussi un peu. Les dissolutions de ce sel sont décomposées, tant par l'acide carbonique que par l'oxigène de l'air. Par l'évaporation, il est transformé en carbonate potassique, carbonate et cyanure ammoniques. Il subit le même changement quand on le conserve pendant longtemps à l'état dissous. On a commencé à l'employer en médecine.

Sulfocyanure potassique (prussiate de potasse sulfuré). On l'obtient en mêlant du cyanure ferroso-potassique avec la moitié de son poids de soufre, et chauffant le mélange dans un matras de verre, jusqu'à ce que la masse soit en fusion complète. Le soufre se combine alors avec les cyanures pour donner naissance à des sulfocyanures. Mais à la chaleur nécessaire pour opérer la combinaison, le sulfocyanure ferreux commence déja à se décomposer : il se forme du sulfure de fer, et il se dégage du nitrogène et du sulfide carbonique. Le sulfure de fer donne à la masse fondue une couleur noire. La combinaison du soufre avec les cyanures commence déja à s'effectuer à une température peu supérieure à celle du soufre fondant; mais pour qu'elle soit complète, il est nécessaire que la masse entière soit fondue (1). A une tempé-

(1) Quand tout n'est pas transformé en sulfocyanure, on obtient, en traitant la masse par l'eau, un liquide qui forme avec

rature trop élevée, le sulfocyanure ferreux se décompose complètement, ce qui doit être évité, parce qu'on peut décomposer ensuite le sel de fer par le carbonate potassique, de manière à augmenter la quantité du produit. La masse fondue est dissoute dans l'eau, et la liqueur est filtrée. Le résidu noir qu'on trouve sur le filtre, est du persulfure de fer. La liqueur ne tarde pas à devenir rouge par l'oxidation du fer. On la mêle avec du carbonate potassique, et après l'avoir filtrée on l'évapore à siccité, et on traite le résidu par l'alcool, qui ne dissout pas le carbonate potassique mis en excès. On concentre la dissolution alcoolique, puis on l'abandonne à elle-même dans un endroit sec, où le sel cristallise peu à peu.

Dans cet état, le sulfocyanure potassique ressemble beaucoup au nitre. Il est très-soluble dans l'eau et attire même l'humidité de l'air. Il a une saveur salée et fraîche semblable à celle du nitre. Il ne renferme point d'eau combinée. Quand on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il entre en fusion, devient transparent et supporte la chaleur rouge sans se décomposer; par le refroidissement, il redevient solide, cristallin et opaque. Chauffé au contact de l'air, il se décompose, et quand l'air est humide ou que le sel n'a pas été complètement séché, le carbone s'oxide, il se dégage du carbonate ammonique, et il se forme du sulfure de potassium; l'eau que l'on verse sur cette masse calcinée, acquiert la saveur et les propriétés des dissolutions hépatiques. Dissous dans une grande quantité d'eau, le sulfocyanure potassique se décompose avec le temps, aux dépens de l'air.

---

les sels de fer des précipités de même couleur que ceux produits par l'acide gallique. Les dissolutions étendues d'eau deviennent d'un brun rougeâtre, et celles qui sont plus concentrées, noires. Un mélange de cyanure ferroso-potassique et d'hypersulfocyanure potassique donne une liqueur semblable; il n'y a donc point ici d'acide gallique en jeu.

La composition de ce sel est telle, que, le potassium étant oxidé, et les autres élémens se trouvant convertis en oxacides, le nitrogène suffirait pour donner naissance à du nitrate potassique neutre, le carbone pour produire du bicarbonate, et le soufre pour former du bisulfate potassique.

Hypersulfocyanure potassique. D'après les expériences de Woehler, on l'obtient en versant de la dissolution de potasse caustique sur l'acide hydrohypersulfocyanique (c'est-à-dire sur la poudre jaune qui résulte de la décomposition de l'acide hydrosulfocyanique, voyez tom. II, pag. 224). Cette poudre se combine avec une partie de la potasse qui se trouve dans la dissolution, et prend une teinte plus foncée, mais ne se dissout pas. Elle est alors convertie en hypersulfocyanure potassique. On décante la liqueur, et on jette de l'alcool sur le sel, pour enlever l'alcali qui pourrait y demeurer adhérent. Si alors on verse de l'eau pure dessus, il change de couleur, devient d'un rouge rubis, et se dissout dans l'eau, avec laquelle il forme une liqueur rouge-brunâtre, parfaitement neutre. Après l'évaporation, il reste une masse non cristalline, d'un brun rougeâtre, qui se fendille quand on la sèche tout-à-fait. L'eau pure dissout de nouveau cette masse, qui n'a subi aucune altération; mais elle est insoluble dans une eau alcaline. En chauffant la combinaison sèche à l'abri du contact de l'air, elle se décompose, du soufre se sublime, et il reste du sulfocyanure potassique fondu. L'hypersulfocyanure potassique est décomposé par les acides, qui en précipitent de l'acide hydrohypersulfocyanique. Il ne donne point de précipité rouge avec les dissolutions d'oxide ferrique; les sels de plomb, d'argent, de mercure et de cuivre en sont précipités en rouge.

Sélénicyanure potassique. Il se forme quand on fait fondre du cyanure ferroso-potassique dans une cornue avec du sélénium : du gaz nitrogène et du sélénide carbonique se dégagent, et il reste dans la cornue un mélange de séléniure de fer et de sélénicyanure potassique.

Dissous dans l'eau et évaporé à consistance de sirop, le sel donne des cristaux qui ressemblent parfaitement à ceux de sulfocyanure potassique, et qui ne contiennent point d'eau combinée. On peut le fondre à la chaleur rouge, dans des vases clos. Sa dissolution est précipitée en rouge par les acides, et le précipité ressemble à du sélénium. Tous les sels à base faible donnent aussi un semblable précipité. On ignore encore quelle est la nature de ce précipité, et ce que devient alors le cyanogène.

Telluricyanure potassique. On l'obtient en faisant fondre du tellure avec du cyanure potassique, opération pendant laquelle ces deux corps se réunissent de manière à former une masse homogène. Mais celle-ci est décomposée par l'eau, qui dissout le cyanure potassique et laisse un dépôt pulvérulent de tellure.

B. *Oxisels de potassium.*

Sulfate potassique. 1° *Sulfate neutre.* On l'obtient ordinairement comme produit secondaire dans la préparation de l'acide nitrique. Ses cristaux affectent la forme de prismes obliques à quatre pans, ou de doubles pyramides à six faces, et souvent, lorsqu'il cristallise par l'effet d'une évaporation lente, favorisée par une douce chaleur, on aperçoit au fond du liquide une scintillation qui semble partir des grains cristallisés; la lueur qui en résulte est d'un jaune pâle. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air; ils ne renferment point d'eau de cristallisation, décrépitent au feu, et ne fondent qu'à une très-haute température, en donnant naissance à une masse qui se brise tellement par le refroidissement, qu'elle perd toute sa cohérence. 100 parties d'eau en dissolvent 8,36 de ce sel, à la température de 0, et pour chaque degré au-dessus de ce point, l'eau en dissout, 0,1741 parties de plus. Il est insoluble dans l'alcool.

2° *Bisulfate potassique.* On l'obtient en ajoutant au

sulfate neutre la moitié de son poids d'acide sulfurique, et en chauffant le mélange dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'à la chaleur du rouge naissant il ne se dégage plus d'acide sulfurique. Après la dissolution du résidu et l'évaporation de la liqueur, le sel cristallise en prismes. Sa saveur est acide, presque mordicante; il entre facilement en fusion, devient liquide comme de l'huile, et perd son excès d'acide par une forte calcination. Exposé à l'air, il s'effleurit légèrement à la surface. Il est soluble dans deux parties d'eau froide et se dissout dans moins d'une partie d'eau bouillante; l'alcool versé dans sa dissolution, en précipite du sulfate neutre. On s'en sert principalement pour préparer les acides acétique et formique, ainsi que pour analyser certains minéraux, surtout ceux qui contiennent du tantale ou du tungstène.

Phillips a trouvé que, quand on fait dissoudre dans une petite quantité d'eau chaude, le sursulfate qui reste après la préparation de l'acide nitrique, au moyen du nitre et de l'acide sulfurique, la liqueur donne quelquefois, par le refroidissement, un sel cristallisé en rayons déliés, qui, d'après l'analyse de ce chimiste, résulte de la combinaison du sulfate neutre avec la moitié de l'acide sulfurique aqueux nécessaire pour produire du bisulfate. C'est une espèce de sel double, dans lequel la potasse et l'eau constituent les bases, et se trouvent en proportions telles, que l'alcali renferme deux fois autant d'oxigène que l'eau. Il est composé de 52,45 parties d'acide sulfurique, 42,8 parties de potasse et 4,75 d'eau. Il se décompose par la fusion, et la masse redissoute ne donne plus que du sulfate et du bisulfate.

Hyposulfate potassique. On le prépare en précipitant l'hyposulfate barytique par le sulfate potassique, ou l'hyposulfate manganeux par le sulfure potassique, et évaporant la liqueur : le sulfate potassique mis en excès cristallise le premier, car il est moins soluble; et en continuant ensuite à concentrer la dissolution, on obtient des cristaux d'hyposulfate, qui affectent la forme de doubles py-

ramides à six faces. Il ne contient point d'eau de cristallisation. A + 16 degrés, il se dissout dans 16,5 parties d'eau; mais à + 100 degrés, il n'exige que 1,58 parties de celle-ci pour se dissoudre. Il est inaltérable à l'air.

Sulfite potassique. Il se forme quand on fait passer du gaz acide sulfureux à travers une lessive de potasse, jusqu'à ce qu'elle soit saturée. On peut se servir à cet effet du carbonate potassique. Le sulfite cristallise en feuilles ou en aiguilles, décrépite quand on le chauffe, et s'effleurit à l'air, en absorbant de l'oxigène. Il se dissout dans parties égales d'eau froide.

L'acide sulfureux forme avec la potasse deux sels, dont l'un pourrait être nommé *bisulfite potassique*, et cristallise plus facilement que l'autre. Les auteurs confondent ordinairement ces deux sels.

Hyposulfite potassique. On l'obtient en faisant digérer le sulfite neutre avec du soufre, ou mêlant de l'acide sulfureux avec du sulfure de potassium, jusqu'à ce que le mélange ait perdu sa couleur. Ce sel est très-soluble dans l'eau, mais il ne se dissout pas dans l'alcool On peut, en l'évaporant dans une cornue, jusqu'à consistance de sirop peu épais, l'obtenir sous forme cristalline. Il se forme aussi, lorsqu'on laisse exposée à l'air une dissolution de foie de soufre, jusqu'à ce que la couleur du liquide ait disparu; cette dissolution se transforme ensuite en sulfite, puis en sulfate potassique. Lorsque, pour préparer ce sel, on fait digérer du bisulfite potassique avec du soufre, il se dégage du gaz acide sulfureux. Si l'on dissout du sulfure de potassium jusqu'à saturation dans de l'alcool, et qu'on abandonne la dissolution à elle-même dans un flacon non bouché, le sel forme de très-beaux cristaux à mesure qu'il prend naissance, et on peut le débarrasser du sulfure de potassium qui y adhère, en le lavant avec de l'alcool.

Nitrate potassique (salpêtre, nitre, nitrum prismaticum) Ce sel remarquable était déjà connu des An-

ciens. On ne l'obtint d'abord que par l'efflorescence du sol en Égypte, aux Indes, dans quelques contrées du midi de l'Europe et en Amérique. Plus tard on apprit dans tous les pays à le préparer. L'analyse des végétaux l'a fait découvrir aussi dans différentes plantes, telles que la bourrache, l'aneth et plusieurs autres. En France, en Espagne et aux Indes orientales, on en trouve dans le calcaire secondaire, d'où l'on peut l'extraire avec avantage par la lixiviation. On prétend qu'il se reproduit au bout de quelques années dans la pierre dont on l'a tiré par le lavage, de sorte que celle-ci peut en donner plusieurs fois de suite. J. Davy qui a examiné la pierre à nitre de l'île de Ceylan, paraît croire que l'acide nitrique se forme aux dépens des élémens de l'air, dans une roche poreuse et humide, composée de carbonate calcique mêlé avec du feld-spath, et dans laquelle on trouve depuis 2 $\frac{1}{2}$ jusqu'à 8 pour 100 de nitre. Il a rencontré dans cette roche des traces légères de matières animales; mais il ne croit pas que ce soit cette matière qui ait fourni le nitrogène nécessaire pour la production du nitre, lequel en outre ne se trouve qu'à la surface où l'air avait la faculté de pénétrer dans la roche. Cependant on peut opposer à cette conjecture toutes les expériences qui ont été faites relativement à la production artificielle du nitre, et qui s'accordent dans ce résultat, que ce n'est pas le nitrogène de l'air qui donne naissance à l'acide nitrique, mais qu'il faut pour cela des matières organiques nitrogènes. Si dans les grottes à nitre visitées par J. Davy, le sel ne se trouve qu'à la surface, cela peut dépendre de ce que la roche (pendant que des nitrates se forment avec le temps dans l'intérieur de sa masse, aux dépens des matières organiques qu'elle renferme) se dessèche peu à peu à la superficie, par l'effet du contact de l'air; de sorte que la capillarité amène petit à petit les liquides de dedans au dehors, et que ces liquides laissent à la surface, ou près de là, le nitre qu'ils contiennent.

La production artificielle du nitre a lieu ordinaire-

ment aux dépens des matières animales qu'on expose à l'influence de l'air, après les avoir mêlées avec de la cendre et de la terre calcaire. La plupart des matières d'origine animale renferment de l'oxigène, du carbone, de l'hydrogène et du nitrogène, avec un peu de soufre et de phosphore. Lorsqu'elles se putréfient dans un endroit clos, ou après avoir été mises en tas, les corps combustibles se combinent entre eux, et le nitrogène produit de l'ammoniaque avec l'hydrogène; mais si l'accès de l'air n'est pas limité, ces élémens s'oxident et se transforment en acide carbonique, en eau, etc.; tandis que le nitrogène passe à l'état d'acide nitrique, qui se combine ensuite avec les alcalis et les terres, de manière à donner naissance à des nitrates. Les endroits où l'on veut produire du nitre doivent être couverts d'un toit, pour que la pluie n'entraîne pas le sel.

On donne le nom de nitrières artificielles à ces emplacemens. On met sous le toit une terre meuble que l'on mêle avec du déchet de matières animales et végétales, de la cendre et de la chaux, ou de la marne, au milieu de laquelle on place quelquefois des ramilles, qui entretiennent la porosité de la masse. Du reste, on dispose le mélange par petits rangs ou par petits tas, qu'on remue fréquemment, ou dans lesquels on pratique de petits trous, afin de donner plus d'accès à l'air. De temps à autre il faut arroser le mélange avec de l'urine, qui contient plus de nitrogène qu'aucune autre substance animale. Au bout de deux ou trois ans, le nitrogène est converti en acide nitrique, et le nitre est formé. On s'en assure en lessivant une petite quantité de la terre, et évaporant la liqueur pour la faire cristalliser. Quand le terrain est bon à exploiter, il donne quatre onces de nitre par pied cube. On prétend avoir remarqué qu'on obtient dans ce cas plus de nitrate potassique, que n'en pourrait fournir la potasse primitivement contenue dans la terre. Si cette observation était exacte, ce serait une nouvelle preuve de la formation des alcalis par des voies qui ne nous sont pas connues.

On lessive la terre avec de l'eau bouillante, et on verse cette eau à plusieurs reprises sur de la terre fraîche, jusqu'à ce qu'elle ait acquis un certain degré de concentration. Cette eau contient alors principalement du nitrate potassique, du nitrate calcique et du nitrate magnésique, des chlorures potassique et sodique, et une matière extractive qui donne au liquide une couleur brune. Les nitrates terreux ne sont point susceptibles de cristalliser : il suffit donc d'ajouter à la dissolution de la lessive de cendres de bois, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien, ou bien de mêler la terre à nitre, avant le lessivage, avec une suffisante quantité de cendres, pour séparer les bases terreuses et combiner tout l'acide nitrique avec la potasse des cendres. On évapore ensuite la dissolution brune, et l'on enlève la croûte de sel marin, qui se forme; en laissant refroidir la liqueur concentrée, le nitrate potassique cristallise en prismes d'un brun jaunâtre, qu'on appelle *nitre cru*. L'eau-mère donne encore du nitre quand on la soumet à une nouvelle évaporation.

Le nitre cru contient des chlorures alcalins et de la matière extractive jaune, qui en altèrent la pureté. C'est surtout la présence des chlorures qui est nuisible, car il est très-difficile de s'en débarrasser; ils proviennent des matières animales qu'on emploie et qui en contiennent toujours beaucoup.

Pour purifier le nitre cru, on le fait d'abord fondre à une douce chaleur, afin de détruire la matière extractive, puis on le redissout dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur et on la laisse cristalliser par le refroidissement. En redissolvant les cristaux et les faisant cristalliser une seconde fois, le nitrate devient encore plus pur. On l'appelle alors *nitre purifié*.

En France, pour purifier le nitre cru, on le met en tas, et, pour le laver, on verse dessus peu à peu l'eau-mère, provenant de la purification du nitre. Cette eau-mère est déja saturée de nitre, et ne dissout plus que des sels étrangers. Après que le nitre a été lavé de cette manière, on le dissout dans l'eau bouillante, on clarifie la disso-

lution avec $\frac{1}{1000}$ (du poids du nitre) de colle forte (gélatine), puis on laisse refroidir la liqueur éclaircie dans une chaudière de cuivre large et peu profonde, sous le fond de laquelle l'air circule librement, en ayant soin de remuer continuellement vers la fin, de sorte que le nitre se précipite en petits grains, qu'on enlève avec des vases particuliers, dans lesquels ils s'égouttent; ensuite on les arrose avec de petites portions d'eau pure, jusqu'à ce que le sel soit débarrassé de l'eau-mère, après quoi on les fait sécher. L'eau-mère qui reste, et qui contient encore beaucoup de nitre, est mêlée avec la dissolution de celui qui n'a pas été purifié.

D'après les procédés prescrits en Suède, on fait bouillir la dissolution du nitre jusqu'à ce qu'on voie paraître une croûte saline, et qu'une petite quantité de la liqueur qu'on fait refroidir, cristallise. On enlève cette croûte, qui consiste en sel marin, et on la met à part. Lorsque la dissolution est assez concentrée pour cristalliser, on la filtre, et on y ajoute $\frac{1}{48}$ d'eau; alors le sel marin, dont il cristalliserait une partie par le refroidissement de la dissolution bouillante, trouve assez d'eau pour rester dans la liqueur, de sorte que le nitre seul cristallise. Quand la liqueur est assez refroidie pour pouvoir cristalliser, on la remue constamment, de manière que la rapidité du mouvement l'empêche de produire de gros cristaux, et qu'il se forme seulement de petits grains cristallins. Dès qu'il ne se dépose plus de nitre, on décante le liquide, et on met la poudre saline dans un sac de toile grossière, que l'on suspend pour faire égoutter l'eau. En même temps on fait tomber de l'eau pure, goutte à goutte, dans le sac, au moyen d'un entonnoir; l'eau-mère brune se porte alors peu à peu vers la partie inférieure, et les dernières portions de liquide qui s'écoulent, sont presque incolores. On presse ensuite le sac sur un plan incliné, pour exprimer mieux encore la dissolution, que l'on reçoit dans un vase placé au-dessous; ensuite on retire le sel du sac, et on le sèche. Aujourd'hui on ne se sert plus de sac, et on lave le nitre d'a-

près la méthode française, dans des vases de bois. Le sel sec est mis dans un pot de fonte, et chauffé jusqu'au point où il entre en fusion; lorsqu'il cesse d'écumer, on verse la masse fondue dans des moules en tôle, qui peuvent en contenir 10 à 20 livres, et dans lesquels on la laisse refroidir.

Cette méthode est avantageuse, soit parce que le nitre occupe, sous cette forme, moins d'espace, et qu'il est impossible d'en perdre pendant le transport; soit aussi parce que le nitre fondu porte par cela même, le cachet de la pureté, et que l'on n'a plus besoin de recourir à des moyens particuliers pour s'assurer de sa bonté. En effet, la cassure du nitre pur est rayonnée, et ordinairement à gros rayons. Or, il suffit d'un quart de livre de sel marin, sur vingt livres de nitre, pour que les rayons soient moins gros; l'addition d'une demi-livre de sel fait naître, au milieu de la masse, une bande qui n'est point rayonnée; et lorsque la masse en contient deux tiers de livre, elle n'offre plus une cassure rayonnée que sur les bords. Enfin si l'on ajoute encore plus de sel, la cassure cesse tout-à-fait d'être rayonnée (1).

---

(1) En Suède, où chaque propriétaire est obligé de fournir à l'état une quantité déterminée de nitre de bonne qualité, il importe d'avoir un moyen à l'aide duquel les contribuables et les préposés du gouvernement puissent se convaincre de la bonté du produit, et la fusion du nitre, envisagée sous ce point de vue, est d'une grande utilité. Autrefois, on jetait le sel sur un tas de charbon, et on jugeait de son degré d'impureté d'après le pétillement qu'il produisait; mais il arrivait souvent que dans ses propres intérêts, et au détriment du contribuable, le receveur estimait la qualité du nitre au-dessous de sa valeur réelle. Aujourd'hui, au contraire, il est tenu d'accepter le nitre rayonné, et quiconque donne du nitre assez impur pour qu'il n'ait point une cassure rayonnée, après avoir été fondu, doit s'en rapporter à la taxe arbitraire du receveur, et donner une quantité de nitre impur, correspondante à celle prescrite de sel recevable. Quant au nitre non fondu, le receveur l'essaie en en faisant fondre une certaine quantité dans une cuiller de fer, et le versant dans de petits moules en tôle, de manière que le pain ait au moins un pouce

Cependant, malgré ces avantages, la méthode de fondre le nitre et de le conserver en pains a des inconvéniens qui ne permettent pas qu'on l'introduise partout, et qui restreignent son application à des essais que l'on veut faire promptement sur de petites quantités. En effet, 1° la composition du nitre s'altère quand on l'expose à une trop forte chaleur pendant la fusion, quand du charbon vient à y tomber, et par l'action que produit la matière organique qu'il contient, matière qui, répandue dans toute la masse du nitre, et chauffée peu à peu avec lui, donne naissance à une assez grande quantité de nitrite potassique. Cet inconvénient aurait peu d'importance, si ces substances convertissaient en carbonate potassique la portion de nitre qu'elles peuvent décomposer; mais le nitrite potassique qui résulte de leur action, cristallise avec le nitrate, et le rend moins propre à beaucoup d'usages. Ainsi, quand les pharmaciens se servent du nitre fondu pour préparer des poudres tempérantes, qui consistent en un mélange de ce sel avec du surtartrate ou du suroxalate potassique, la poudre exhale l'odeur de l'acide nitreux, et ne peut être administrée. 2° Le sel fondu se dissout difficilement dans l'eau, et lorsqu'on veut l'employer pour fabriquer de la poudre à tirer, pour préparer de l'acide nitrique, etc., il faut le soumettre à une pulvérisation lente et difficile, qui diminue la valeur du produit, en raison de la peine et du temps qu'elle exige.

Le nitre affecte la forme de longs prismes irréguliers et striés, quand il cristallise au sein d'une liqueur dont le volume est borné, c'est-à-dire de 1 à 400 pintes. Quand, au

---

d'épaisseur après la solidification. Cette épreuve se fait assez rapidement, et l'on peut très-commodément employer trois cuillers à la fois, et faire trente essais dans l'espace d'une heure. Cette manière de traiter le nitre a été imaginée, depuis peu, par Gustave Schwartz, et le gouvernement l'a fait publier, en invitant les contribuables à s'y conformer, sans cependant les obliger de fournir du salpêtre fondu.

contraire, le volume du liquide s'élève de trois à quatre mille pintes, ce qui rend le refroidissement fort long, il cristallise en gros prismes à six pans, avec deux faces plus larges, et terminés par deux facettes; ces cristaux présentant ordinairement des cavités longitudinales dans leur intérieur. Ils sont tellement sensibles aux variations rapides de la température, que quand on les prend dans la main, ils se brisent ordinairement sur un ou plusieurs points avec craquement. Du reste, qu'ils soient volumineux ou petits, ils renferment constamment une multitude d'intervalles longitudinaux, contenant de l'eau-mère retenue par l'attraction capillaire, de sorte que le sel, quoique bien pur par lui-même, est sali par de l'eau-mère impure. C'est précisément pour cette raison qu'il est si avantageux de troubler la cristallisation, pour obtenir le sel en grains. Cette eau-mère est encore cause que le nitre cristallisé qui n'a point été séché à l'aide de la chaleur, s'agglomère et s'humecte quand on le pile dans un mortier, même après avoir été conservé pendant long-temps, parce qu'elle est mise en liberté dès qu'on brise les parois des cavités qui la renferment. En séchant alors la masse concassée, cet effet cesse, et l'on peut ensuite pulvériser le sel. Les cristaux de nitre sont inaltérables à l'air. Le sel entre en fusion avant de rougir, et coule alors très-facilement. A une température plus élevée, il donne du gaz oxigène et se convertit, d'abord en nitrite potassique, puis en une combinaison d'oxide nitrique et de potasse. Il a une saveur âcre, fraîche et amère; il est très-soluble dans l'eau. 100 parties d'eau en dissolvent, d'après les expériences de Gay-Lussac, 13,3 à 0, 29 à + 18 degrés, 74,6 à + 45 degrés, et 236 à + 97 degrés.

Quand le nitre contient du sel marin en mélange, il se dissout en plus grande quantité; mais j'ai déja dit, dans le premier volume, que cela tient à ce qu'une partie du nitre se décompose et se transforme en nitrate sodique pendant qu'il se forme du chlorure potassique. On a prétendu que le nitre se volatilisant pendant l'éva-

poration de sa dissolution. Mais cette assertion tire sans doute son origine d'une perte survenue, par des causes inconnues, pendant la purification; au moins cette observation n'a-t-elle pas été confirmée par des expériences exactes. Ce qu'il y a de certain, c'est que quand on distille une dissolution de nitre, il ne passe point de nitre avec la vapeur aqueuse dans le récipient.

Le nitre est très-peu soluble dans l'alcool à 0,833 et tout-à-fait insoluble dans l'alcool absolu.

Si l'on mêle du nitre avec le tiers de son poids de charbon de bois, et qu'on touche le mélange avec un corps en ignition, il brûle avec vivacité; le charbon se transforme en acide carbonique, aux dépens de l'oxigène de l'acide nitrique, il se dégage du gaz nitrogène et du gaz acide carbonique, et il reste du carbonate potassique. Le calorique que l'acide nitrique contenait, se trouve mis en liberté, et produit un dégagement de chaleur comparable à celui qui accompagne la combustion du carbone dans le gaz oxigène.

En mêlant trois parties de nitre avec deux de potasse sèche et une de soufre, on obtient une poudre qui, chauffée lentement jusqu'à ce qu'elle entre en fusion, s'enflamme subitement et brûle avec un bruit étourdissant; on lui a donné le nom de *poudre fulminante*. La potasse, qui, par la fusion, s'unit au soufre, pour produire du sulfure de potassium, fait que la masse devenue liquide se mêle parfaitement, de sorte que la décomposition s'opère au même instant sur tous les points. La détonation provient de la rapidité avec laquelle le nitrogène se dégage sous forme de gaz.

Si l'on mêle trois parties de nitre en poudre fine avec une partie de soufre, et une de sciure de bois bien sèche, qu'on tasse cette poudre en même temps qu'une petite pièce de monnaie en argent, dans une moitié de coquille de noix, et qu'on y mette le feu, elle brûle avec tant de vivacité, que la pièce fond, avant que la coquille de noix soit brûlée. Le métal passe à l'état de sulfure, ce qui augmente sa fusibilité. On appelle ce mélange *fondant de Baumé*.

Lorsqu'on enveloppe d'un morceau de papier vingt grains de nitre en poudre fine et cinq grains de phosphore, et qu'on applique un coup violent sur ce mélange, avec un marteau large et chaud, il prend feu et produit une explosion extraordinaire.

La majeure partie du nitre que l'on prépare, sert à la fabrication de la poudre. Celle-ci se compose de nitre, de soufre et de charbon, mêlés ensemble dans des proportions qui varient suivant les pays, et suivant les usages auxquels on destine la poudre. La proportion la plus ordinaire est celle de 76 parties de nitre, 15 de charbon et 9 de soufre. Après avoir pulvérisé ces trois substances on les mêle, soit dans un mortier de bois dur à l'aide d'un pilon garni de laiton, soit dans des tonnes de bois qui tournent sur leur axe, et dans lesquelles on introduit, en même temps que la masse, une grande quantité de petites balles métalliques qui, mises en mouvement par la rotation du cylindre, la réduisent en poudre et la mêlent. Cette opération exige quelquefois plusieurs heures. Quand elle est terminée on humecte la masse avec de l'eau et on la pétrit; puis on l'expose à une douce chaleur jusqu'à ce qu'elle soit presque sèche, et on la passe à travers un crible en la comprimant, ce qui lui donne la forme de grains. Pour polir ces grains, on les introduit dans un tonneau, qu'on en remplit à moitié, et qu'on fait tourner pendant quelque temps sur son axe. La dernière opération consiste à faire sécher la poudre sur des plaques qui ne doivent être chauffées qu'à la vapeur. Du reste, pour ce qui concerne le mécanisme de la préparation de la poudre, il y a un grand nombre de méthodes.

Le soufre rend la poudre plus inflammable, le charbon augmente la force de l'explosion, et quand le mélange est bien fait, la masse entière brûle en un instant. Le charbon et le nitre seuls donneraient une poudre plus forte, mais moins facile à brûler. Pendant la combustion de la poudre, le soufre et le charbon se combinent avec l'oxigène de l'acide nitrique contenu dans le nitre, d'où résultent de l'acide sulfurique et de l'acide

acrbonique. L'acide sulfurique et une partie de l'acide carbonique restent combinés avec la potasse du nitre. Mais la plus grande partie de l'acide carbonique se dégage avec le nitrogène de l'acide nitrique, sous forme de gaz, dont le volume surpasse plusieurs milliers de fois celui que ces corps occupaient dans la poudre. Après la combustion, il reste une masse charbonneuse qui consiste en sulfate et carbonate potassiques et en sulfure de potassium mêlés avec du charbon qui n'a point brûlé.

L'explosion violente que la poudre produit, tient à la rapidité avec laquelle se dégagent les gaz acide carbonique et nitrogène, qui, au moment du dégagement, sont échauffés jusqu'au rouge par la chaleur produite pendant la combustion. Moins la poudre est compacte, plus la combustion est complète, plus l'action de la poudre est grande; et lorsqu'on laisse dans un fusil ordinaire un petit vide entre la charge et la bourre, l'arme peut crever par un coup très-modéré, soit parce que toute la poudre est brûlée, soit à cause de l'expansion de l'air enfermé avec elle. Mais quand on bourre bien la charge, une grande partie de la poudre est chassée au dehors, sans avoir été brûlée, comme on le voit souvent lorsqu'on tire un coup de fusil sur un terrain couvert de neige.

Il est facile de déterminer avec exactitude la composition de la poudre; cette analyse est souvent nécessaire, surtout lorsqu'il s'agit de rassembler des munitions de guerre. On pèse la poudre à tirer, on la réduit en poudre fine et on la délaie dans sept fois son poids d'eau chaude; on jette le résidu sur un filtre pesé, et on le lave bien avec de l'eau tiède. La portion non dissoute consiste en un mélange de soufre et de charbon; on la sèche avec le filtre et on pèse le tout. La liqueur filtrée et les eaux de lavage contiennent le nitre; on les évapore jusqu'à siccité, et on pèse le nitre. Il renferme presque toujours un peu de sel marin, et plus il y a de ce dernier, plus la poudre est mauvaise et faible, parce que la quantité réelle de nitre se trouve diminuée d'autant. Pour déterminer cette quan-

tité, on redissout le nitre, et on verse du nitrate argentique dans la dissolution. On reçoit le précipité sur un filtre préalablement pesé, on le lave bien et on le sèche à une forte chaleur, ou bien, ce qui est préférable encore, on le fait fondre dans un petit vase de verre, dont on connaît le poids. 100 parties de précipité sec correspondent à 41 parties de sel marin cristallisé.

Pour séparer le soufre du charbon il existe deux méthodes :

1° D'après Gay-Lussac, on fait un mélange intime d'une partie de poudre sèche et d'une partie de carbonate potassique qui est parfaitement exempt d'acide sulfurique; on y ajoute ensuite une partie de nitre et quatre parties de sel marin, et on chauffe le tout dans un creuset de platine. Le mélange brûle tranquillement et devient blanc. On le dissout dans l'eau, on sature la potasse par de l'acide hydrochlorique et on précipite l'acide sulfurique par un sel barytique.

Pour éviter les lenteurs qu'entraînent la précipitation du sulfate barytique, le lavage, etc., on pèse du chlorure barytique rougi au feu, et on le dissout ensuite dans une petite quantité d'eau dont le poids est également déterminé. On verse alors cette dissolution dans la liqueur contenant l'acide sulfurique, en ayant soin de n'en pas mettre plus qu'il ne faut pour précipiter l'acide, ce qui demande une grande attention et beaucoup de patience. En pesant le reste de la dissolution de chlorure, on connaît combien de chlorure a été employé, et on calcule d'après cela la quantité de soufre. Il faut 26 parties de chlorure barytique pour précipiter l'acide sulfurique produit par 4,02 parties de soufre.

2° On souffle sur un tube barométrique deux boules, l'une à côté de l'autre, et on introduit dans l'une le mélange de carbone et de soufre. On dirige à travers le tube un courant de gaz hydrogène qui a d'abord passé sur du chlorure calcique; et dès que ce gaz a chassé tout l'air atmosphérique des boules, on chauffe très-doucement, à la lampe alcoolique, la boule qui renferme le mélange. Le soufre distille et se trouve conduit par

le gaz hydrogène dans la boule vide. Quand il ne passe plus de soufre, on laisse refroidir le charbon et le soufre au milieu du gaz hydrogène, puis on coupe le tube entre les deux boules, on pèse le soufre et le charbon avec les verres; après quoi on nettoie ceux-ci, et on détermine aussi leur poids. En substituant du gaz chlore au gaz hydrogène, on arrive à un résultat, pour ainsi dire, plus certain encore; mais alors on n'obtient que le poids du charbon, et l'opération est beaucoup plus désagréable à exécuter.

Nitrite potassique. On l'obtient, soit en décomposant du sousnitrite plombique par du carbonate potassique, soit en tenant du nitre à l'état de fusion dans un creuset de platine ou de fer, jusqu'à ce que le bouillonnement produit par le gaz oxigène qui se dégage, diminue à la même température à laquelle il a commencé. On dissout le sel, et on évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Ordinairement il se forme d'abord des cristaux de nitrate potassique non décomposé, puis, en concentrant de nouveau la liqueur, on obtient des cristaux de nitrite. Ce sel est incolore, ne réagit point à la manière des alcalis, et s'humecte à l'air.

Oxide nitrique et potasse. J'ai déja parlé de ce composé, à l'occasion du gaz oxide nitrique; on l'obtient quand on calcine du nitre dans un creuset d'argent, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxigène; après quoi on dissout le résidu dans l'eau. D'après Hess, ce sel ressemble beaucoup au nitre fondu; il a une cassure rayonnée. Plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, il cristallise comme le nitre, mais il attire l'humidité de l'air et a une saveur alcaline. Il n'est pas soluble dans l'alcool, ne contient point d'eau combinée, et résulte, suivant Hess, de 61,14 parties de potasse et 38,86 d'oxide nitrique. Pour s'assurer de sa pureté on en introduit un peu dans une éprouvette renversée et pleine de mercure, puis on y ajoute un peu d'acide hydrochlorique. S'il se développe alors un gaz incolore, c'est une preuve que le sel est pur; si le

gaz est rouge, le sel contient encore de l'acide nitreux non décomposé.

Phosphate potassique. 1° *Phosphate neutre.* On l'obtient en saturant de l'acide phosphorique par du carbonate potassique, jusqu'à ce que la liqueur réagisse à la manière des alcalis, évaporant ensuite celle-ci jusqu'à consistance de sirop, et la laissant refroidir avec lenteur; le sel se prend en une masse cristalline rayonnée, qui attire l'humidité de l'air, et qui est insoluble dans l'alcool.

2° *Biphosphate potassique.* Il est facile de l'obtenir sous forme de gros cristaux réguliers, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Il contient 13,18 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est double de celui de la potasse. Plusieurs auteurs ont fait mention d'un sel avec un plus grand excès d'acide, mais dont l'existence n'est pas suffisamment prouvée, et qui paraît être une simple dissolution du précédent dans de l'acide phosphorique liquide, lequel, comme on sait, ne peut être desséché qu'à la chaleur rouge.

3° *Sousphosphate potassique.* On le prépare en ajoutant de l'hydrate potassique à un des sels précédens, et enlevant l'excès d'hydrate par le moyen de l'alcool; le soussel se précipite sous forme d'un liquide oléagineux. Il est déliquescent, et n'entre point en fusion au rouge naissant. Quelques chimistes prétendent que quand on ajoute de la potasse caustique en excès à de l'hypophosphite potassique, et qu'on chauffe le sel jusqu'au rouge, on obtient un soussel très-peu soluble dans l'eau, qui, après avoir été dissous dans l'eau bouillante, s'en précipite en grains cristallins, que les acides dissolvent aisément, mais que les alcalis précipitent de cette dissolution. La nature de ce sel ne paraît pas être bien connue. Ce n'est pas seulement du sousphosphate potassique; car ni la potasse ni l'ammoniaque ne précipitent le sel neutre, et le phosphate potassique, rougi avec de l'hydrate potassique, est déliquescent à l'air.

Phosphite potassique. C'est un sel incristallisable, déliquescent, insoluble dans l'alcool.

Hypophosphite potassique. On l'obtient quand du phosphore s'oxide aux dépens de l'eau dans laquelle on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique. Il ne cristallise pas, mais forme une masse saline, soluble dans l'alcool, et qui fond à l'air plus promptement que le chlorure calcique. Sa solubilité dans l'alcool fournit un moyen facile de le séparer des sels précédens lorsqu'il en contient.

Chlorate potassique. La préparation de ce sel a déjà été décrite dans le second volume, quant aux circonstances principales. Elle consiste à faire arriver du gaz chlore dans une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce que le liquide n'en absorbe plus. Le tube qui conduit le gaz est facilement obstrué par le sel qui se forme à son orifice; c'est pourquoi j'attache ordinairement à son extrémité, par l'intermédiaire d'un tube flexible de caoutchouc, un entonnoir de verre; le courant de gaz acquiert par ce moyen assez de force pour briser la croûte saline plus large et plus mince qui se forme. La lessive est souvent légèrement colorée en rouge par l'acide manganique (1); mais cette coloration disparaît, aussitôt que la liqueur est entièrement saturée de chlore; ce que l'on reconnaît à ce qu'un morceau de papier de tournesol en est de suite blanchi, et que la poudre d'indigo, qu'on y jette, prend une couleur de rouille.

Les sels qui se forment pendant l'absorption du chlore ne consistent d'abord qu'en chlorite et en chlorure potassiques, dont le premier reste en dissolution, tandis que le dernier se précipite. Il convient donc beaucoup de retirer la lessive quand elle est saturée de chlore environ à moitié, de décanter la portion non cristallisée, de laver les cristaux avec un peu d'eau, de mêler l'eau de lavage avec celle qui a été décantée, et de continuer

(1) L'acide manganique peut provenir ou du manganèse contenu dans la potasse, ou d'une portion de chloride manganique volatil.

à faire passer un courant de chlore à travers la liqueur.

Ce qui cristallise d'abord est du chlorure potassique, avec si peu de chlorate que ce n'est pas la peine d'essayer de l'extraire. Pour juger approximativement de la proportion de ce dernier, on fait sécher le sel, et on en jette une petite portion sur des charbons ardens; lorsqu'il décrépite seulement, et qu'il ne produit qu'une fois ou deux une petite détonation, il ne convient pas d'operer l'extraction du chlorate. Plus tard le liquide, dans lequel on fait arriver le courant de chlore, donne plus de sel, et celui-ci devient de plus en plus riche en chlorate; lorsque enfin le gaz n'est plus absorbé, et que la liqueur prend une odeur de chlore, il ne se forme plus de chlorate. En général, on peut admettre que la lessive est saturée, quand elle perd la couleur rouge qu'elle a prise pendant l'opération, et qu'elle devient jaune. On la décante alors de dessus le sel, on laisse égoutter celui-ci, on le dissout dans deux fois et demie à trois fois son poids d'eau bouillante, et on filtre la dissolution toute chaude à travers du papier Joseph. A mesure qu'elle se refroidit, le chlorate potassique cristallise en paillettes, qui sont quelquefois nacrées. Après le refroidissement, on décante la liqueur, qui contient trop peu de chlorate pour mériter qu'on prenne la peine de l'évaporer. On redissout le sel, et on le fait cristalliser de nouveau. Il est pur quand sa dissolution dans l'eau n'est pas précipitée par le nitrate argentique.

La liqueur saturée de chlore, qui a donné, pendant l'opération, des cristaux de chlorate, est réduite à moitié, puis abandonnée à elle-même; elle donne encore des cristaux qui consistent en un mélange de chlorate, de carbonate et de chlorure potassiques; on en extrait le chlorate, comme nous venons de dire. Pendant cette évaporation il se dégage ordinairement une quantité de gaz, dont la nature n'a pas encore été examinée, et la liqueur prend une couleur rouge jaunâtre, due à la présence du chlorure manganeux. Le sel qui reste dans l'eau-mère contient peu ou ne contient point de chlorate potassique. Par une nouvelle évaporation, on

obtient encore de petits cristaux, qui consistent en un mélange cristallin, ou bien en un sel double, composé de chlorure et de bicarbonate potassiques. Lorsqu'on dissout ces sels dans l'eau bouillante et qu'on évapore lentement la dissolution, elle fournit des cristaux octaëdriques très-réguliers, qui ne sont autre chose que du chlorure potassique; mais obtenu par cette voie, ce sel ne cristallise pas sous une autre forme. Si la lessive n'a pas été saturée de chlore, elle renferme beaucoup de chlorite potassique, qui se décompose pendant l'évaporation, avec un très-fort dégagement de gaz; en même temps une portion de chlorate potassique cristallise. Ce gaz, qui n'a pas encore été examiné, pourrait bien être du gaz oxigène.

Le chlorate potassique a une saveur fraîche, nauséabonde et désagréable, presque comme celle du nitre. D'après Gay-Lussac 100 parties d'eau en dissolvent 3 $\frac{1}{3}$ parties à zéro, 6 à + 15 degrés, 12 à + 35 degrés, 19 à + 49 degrés et 60 à + 104 degrés, terme d'ébullition de la solution saturée. Quand on le pile avec force dans un mortier, il pétille, devient lumineux et jette des étincelles. Chauffé jusqu'au rouge dans une cornue de verre, il donne 39,15 pour 100 de son poids de gaz oxigène et laisse du chlorure potassique.

Quand on le broie dans un mortier avec du soufre, il détone, soit par portions, soit tout d'un coup; la détonation s'opère encore bien plus facilement en frappant ce mélange avec un marteau, après l'avoir posé sur une enclume. Mais il est assez dangereux d'opérer le mélange de ces deux substances, et pour le conserver il faut prendre beaucoup de précautions; car on a trouvé qu'il détone quelquefois sans une cause apparente.

Un mélange de chlorate potassique et de charbon détone aussi, mais seulement par l'approche d'un corps en combustion. Berthollet a proposé de se servir de ce sel pour préparer de la poudre à tirer. Employé à cet usage, il a produit des effets incroyables; mais lorsqu'on voulut fabriquer une quantité plus grande de cette poudre, la masse fit explosion et tua deux hommes.

Du phosphore enveloppé dans un morceau de papier avec un peu de ce sel, détone quand on le frappe avec un marteau et produit une forte explosion, par laquelle le phosphore brûlant est quelquefois lancé de toutes parts, en sorte qu'il faut faire l'expérience dans un endroit où le feu ne puisse causer aucun dommage. Des détonations semblables peuvent être produites avec le cinabre, le sulfure de potassium, le sucre, les huiles volatiles, etc.; mais elles exigent, pour avoir lieu, une violente percussion avec un marteau échauffé. On peut aussi enflammer le mélange à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, ou en le touchant avec un tube humecté de cet acide. Lorsqu'on pile le sel avec du coton sec, il détone par places, et le coton s'enflamme quelquefois. Si l'on mêle du chlorate avec du sucre, du cinabre, du soufre ou du charbon, et qu'on jette le mélange dans de l'acide sulfurique, on voit paraître une flamme sans qu'il y ait explosion.

Aujourd'hui on profite assez généralement de cette propriété du chlorate potassique, pour en faire des briquets. On prend trente parties de ce sel en poudre fine, on les mêle avec dix parties de soufre trituré et soumis à la lévigation, huit de sucre, cinq de gomme arabique, et assez de cinabre pour colorer le mélange en rouge. On commence par broyer ensemble le sucre, la gomme et le sel, puis on ajoute de l'eau au mélange pour le réduire en bouillie, et l'on finit par y introduire le soufre; alors on pétrit bien la masse humide, afin que le mélange devienne intime. On ne doit pas mêler le soufre à l'état sec avec les autres ingrédiens, parce qu'on a vu s'opérer ainsi des explosions qui ont tué les ouvriers. On trempe des allumettes dans cette bouillie, de manière qu'il en reste une couche mince sur le soufre, puis on les fait sécher. On ne peut compter sur leur inflammabilité qu'au bout de plusieurs jours, parce que la gomme retient long-temps l'eau. Pour se servir de ces allumettes, on en plonge l'extrémité dans de l'acide sulfurique concentré; la masse s'allume, et met le feu

au soufre, qui allume à son tour le bois. Pour la construction de ces briquets, on emploie ordinairement de petits flacons, dans lesquels on met de l'amiante imbibé d'acide sulfurique. Cet amiante a pour but d'empêcher l'allumette de s'enfoncer assez dans l'acide pour que le bois en soit mouillé; en même temps il s'oppose à ce qu'il reste de l'acide adhérent à l'allumette et prévient ainsi les dégâts que l'acide causerait, s'il en tombait une goutte sur les vêtemens ou les meubles. Du reste il faut avoir soin de tenir le flacon bien bouché, parce que l'acide sulfurique attire l'humidité de l'air, et perd ainsi la propriété d'enflammer le mélange.

Depuis quelque temps, on a préparé avec le chlorate potassique une sorte de poudre, qu'on appelle poudre à percussion, parce qu'elle prend feu lorsqu'on frappe dessus, et dont on se sert pour amorcer les fusils de chasse. Il existe plusieurs formules pour la préparer. La plus simple consiste à prendre dix parties de poudre de chasse ordinaire, à la lessiver avec de l'eau, et à mêler intimement le résidu encore humide avec cinq parties et un quart de chlorate potassique réduit en poudre extrêmement fine. On peut réduire la masse en bouillie assez claire, parce que le sel est peu soluble dans l'eau froide, et que le mélange s'opère mieux quand la masse n'est pas trop ferme. Cette poudre est dangereuse à manier lorsqu'elle est sèche. On a proposé plusieurs manières de diminuer le danger que présente son emploi. D'abord on en fit de gros grains, dont on en plaçait un dans le bassinet, où il prenait feu par la percussion du chien. Mais quelquefois ces grains faisaient explosion dans la boîte où on les conservait. Ensuite on les fit plus gros et on enduisit chacun d'eux de cire. Enfin on s'est arrêté à faire couler une goutte du mélange liquide dans de petits dés en cuivre, et à l'y laisser sécher. Le fusil porte, au lieu de bassinet, une cheville droite en acier, que traverse un trou pénétrant jusqu'à la poudre contenue dans le canon; après avoir chargé le fusil, on place le petit dé de cuivre sur cette cheville, et en lâchant la de-

tente le chien tombe dessus, ce qui enflamme la poudre et chasse la flamme jusque dans le canon. Pendant la combustion de cette poudre il se forme, outre le chlorure potassique, un peu de sulfate potassique et de gaz chlore, ce qui rouille très-promptement l'arme; aussi remplace-t-on aujourd'hui la poudre de percussion par du fulminate mercureux, que l'on introduit également dans de petits dés de cuivre.

Oxichlorate potassique. Ce sel a été découvert par le comte Stadion. On l'obtient en faisant fondre le chlorate potassique, versant ensuite dessus de l'acide sulfurique concentré, et distillant le mélange, à une température de + 40 à + 50 degrés, jusqu'à ce qu'il ne soit plus jaune. On dissout alors la masse saline acide dans l'eau bouillante, et on l'abandonne à elle-même, pour qu'elle cristallise. Ce qui ne cristallise pas est du bisulfate potassique. Le sel cristallisé est privé, par une ou deux nouvelles cristallisations, de tout sulfate potassique. Il est sans couleur, a une faible saveur de chlorure potassique, exige 55 parties en poids d'eau à + 15 degrés pour se dissoudre, mais est dissous en assez grande quantité par l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool. Il détone faiblement lorsqu'on le broie avec du soufre. Chauffé jusqu'à environ + 200 degrés, il se décompose, donne 44 pour 100 de son poids d'oxigène, et laisse du chlorure potassique. Ce sel se forme aussi quand on décompose une dissolution saturée de chlorate potassique par les fils de platine de la pile électrique; il se dépose alors peu à peu autour du fil positif.

Chlorite potassique. On obtient ce sel, dans la préparation du chlorate, lorsqu'on interrompt l'opération dès que la liqueur décolore le papier de tournesol, sans auparavant le teindre en bleu plus vif. Il a la propriété de détruire les couleurs végétales. Son odeur et sa saveur sont particulières, et rappellent celles de l'acide chloreux, de même que la saveur des sulfites rappelle celle de l'acide sulfureux. Quand on évapore la dissolution, le sel se décompose en grande partie, dégage

beaucoup de gaz, et si on continue l'évaporation à une température de + 40 degrés, après avoir mis à part le chlorate potassique qui se dépose, il reste une masse saline qui détone faiblement, et qui, mise en digestion avec de l'alcool, convertit celui-ci en une liqueur particulière analogue à l'éther.

Bromate potassique. On l'obtient en dissolvant du brome dans une lessive de potasse caustique; le bromate se précipite à mesure qu'il prend naissance, tandis qu'il reste du bromure dissous dans la liqueur. On peut aussi le préparer, mais alors il est moins pur, en faisant passer du chlore dans une dissolution concentrée de bromure potassique, à laquelle on a ajouté un excès de potasse. Il est peu soluble dans l'eau froide, se dissout beaucoup mieux dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, sous forme de petites aiguilles accumulées, ou de paillettes non brillantes. Au feu, il se comporte de même que le chlorate.

Iodate potassique. On peut l'obtenir par une méthode analogue à celle qui sert à la préparation du chlorate. Mais il est plus avantageux de faire arriver du gaz chlore dans de l'iode qui absorbe le gaz et forme avec lui un composé qu'on sature par la potasse caustique : l'iodate potassique, qui est peu soluble, se sépare, et le chlorure potassique reste en dissolution dans la liqueur. On redissout l'iodate dans de l'eau bouillante, et on le laisse cristalliser. Il donne de petits cristaux qui n'éprouvent aucune altération à l'air, fondent par l'action de la chaleur, entrent en ébullition, et perdent alors 22,59 pour 100 de leur poids d'oxigène. L'iodate potassique exige, pour se décomposer, une chaleur un peu plus forte que celle qui est nécessaire pour le chlorate : le résidu consiste en iodure potassique. Une partie de sel exige 13,45 d'eau à + 14 degrés pour se dissoudre. Il est insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout, à l'aide de la chaleur, sans le décomposer.

Ce sel se combine avec une plus grande quantité de potasse, et forme ainsi un *soussel*, qui est soluble dans l'eau et

cristallisable, mais dont on n'a encore examiné ni la composition ni les propriétés.

Carbonate potassique. 1° *Bicarbonate potassique.* On l'obtient en saturant d'acide carbonique une dissolution concentrée de potasse purifiée. La meilleure manière de procéder consiste à verser cette dissolution dans un plat de grès, que l'on place dans un tonneau, au-dessus d'un liquide subissant la fermentation spiritueuse; la potasse absorbe ainsi de l'acide carbonique, et le sel cristallise. Ce procédé est facile à mettre en usage chez les fabricans d'eau-de-vie, qui laissent reposer pendant plus long-temps la masse en fermentation. Lorsqu'on ouvre le tonneau, on en retire le vase contenant la lessive, on décante la partie liquide de celle-ci, et on fait sécher les cristaux sur du papier gris.

On peut aussi préparer le bicarbonate potassique, quoique avec plus de frais, dans un appareil de verre, en observant les règles que j'ai données ailleurs, relativement à la préparation de l'eau chargée d'acide carbonique.

La lessive de potasse saturée d'acide carbonique dépose une certaine quantité d'acide silicique auparavant combinée avec l'alcali; mais elle est loin de tout abandonner, comme on le prétend ordinairement. Une autre portion d'acide silicique se précipite, pendant que le sel cristallise, après une douce évaporation. Les cristaux sont à peu près exempts d'acide silicique. La lessive saturée d'acide carbonique perd une partie de ce dernier quand on la fait bouillir. C'est pourquoi il faut la concentrer assez pour qu'elle cristallise pendant qu'on la sature d'acide carbonique, ou du moins qu'elle n'exige pour cela qu'une légère évaporation, qu'on facilite en exposant la liqueur dans un vase plat en un endroit chaud. La meilleure manière d'obtenir des cristaux, et de les avoir aussi réguliers que possible, est d'abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée dans un endroit sec. Les cristaux, qui sont souvent mêlés avec de l'acide silicique, doivent être redissous dans la plus pe-

tite quantité possible d'eau à + 50 degrés; on filtre la liqueur, qui cristallise par le refroidissement.

Le bicarbonate potassique a une saveur alcaline, mais qui n'est pas âcre. Il réagit faiblement à la manière des alcalis et se dissout dans quatre parties d'eau froide et dans $\frac{5}{6}$ de partie d'eau bouillante. Il exige 1200 parties d'alcool bouillant, pour se dissoudre. L'air ne lui fait éprouver aucune altération. Il contient 8,97 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est en quantité égale à celui de la base.

Ce sel ne doit pas être dissous dans des vases en fer, parce que l'excès d'acide carbonique dissout le fer avec dégagement de gaz hydrogène. La liqueur prend dans ce cas une couleur jaune ou rouge, et contient un sel double, de carbonate ferrico-potassique, qui ne se décompose point pendant la dessiccation, et qui se redissout dans l'eau. Par la calcination ou par l'addition de chaux vive, il est décomposé, et donne de la potasse exempte de fer.

2° *Sesquicarbonate potassique.* On se le procure en faisant bouillir une dissolution du sel précédent jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique avec les vapeurs aqueuses. Pendant cette opération le bicarbonate perd un quart de son acide, et, après le refroidissement de la liqueur concentrée, il donne des cristaux qui s'humectent à l'air et ne se dissolvent point dans l'alcool. On obtient immédiatement du sesquicarbonate en faisant dissoudre dans de l'eau chaude 100 parties de carbonate neutre, et 131 parties de bicarbonate en poudre fine, et laissant ensuite refroidir la liqueur.

Ce degré de combinaison, dans lequel l'acide carbonique contient trois fois l'oxigène de la base, a été découvert, en 1809, par Berthollet.

3° *Carbonate potassique neutre* (alcali végétabile fixum, alcali tartari, sal tartari, etc., des anciens chimistes). Il est contenu dans la potasse du commerce, où il se trouve mêlé avec divers sels étrangers, et d'où on l'extrait de la manière suivante : on verse sur la po-

tasse un poids égal au sien d'eau froide, avec laquelle on la laisse en contact pendant vingt-quatre à quarante-huit heures, en la remuant souvent; après quoi on décante la liqueur, et on l'évapore à siccité. Les sels étrangers restent pour la plus grande partie sans se dissoudre; aussi doit-on se garder de laver le résidu, parce que ces sels se dissoudraient. On peut aussi dissoudre la potasse du commerce dans une plus grande quantité d'eau, et évaporer la dissolution filtrée jusqu'à ce que sa pesanteur spécifique soit de 1,52; on la place alors dans un endroit frais, où les sels étrangers cristallisent, et on décante la liqueur; par ce moyen on éprouve moins de perte. Mais le sel obtenu de cette manière contient du sulfate, du silicate et du chlorure potassiques.

Pour obtenir le carbonate potassique neutre dans un état plus pur, il faut avoir recours à l'un des procédés suivans :

A. On expose du bicarbonate potassique, dans un creuset de platine, à une chaleur qui ne soit point assez forte pour le faire rougir, et on le maintient à cette température jusqu'à ce que la moitié de l'acide carbonique se soit dégagée avec l'eau de cristallisation. En dissolvant ensuite le sel dans l'eau, il laisse un résidu gris qui est de l'acide silicique, devenu insoluble par l'action de la chaleur. Lorsqu'on chauffe le sel jusqu'au rouge, l'acide silicique chasse l'acide carbonique, et se dissout ensuite dans la potasse; si, au contraire, on ne chauffe pas le sel, l'acide silicique qui s'est déposé avec les cristaux se redissout dans l'eau. La liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le sel conservé dans un flacon de verre bien bouché. Le carbonate préparé de cette manière est celui qu'on préfère dans les analyses chimiques.

B. On brûle du bitartrate potassique (crème de tartre) dans des vases de fer ou de platine, jusqu'à ce que l'acide tartrique soit détruit; il reste également du carbonate potassique, mais dont la dissolution est chargée de chaux et n'est point exempte d'acide silicique. Si on a laisse en repos dans un vase de verre, pendant quel-

ques semaines, elle dépose, sur la paroi interne du vase, de petits cristaux, qui sont du carbonate calcique.

C. On mêle ensemble du bitartrate potassique et du nitre purifié, et on projette le mélange par petites portions, dans un creuset de fer chauffé, où ils brûlent; les acides se détruisent réciproquement, et l'on a du carbonate potassique pour résidu. Les anciens chimistes donnaient au sel ainsi préparé le nom d'*alcali extemporaneum*. Si l'on prend parties égales des deux sels, il en résulte ce qu'on appelait autrefois *flux blanc*, parce que le carbone de l'acide tartrique est complètement brûlé; mais ce produit contient du nitrite potassique. Deux parties de bitartrate potassique et une de nitre procurent le *flux noir*, ainsi nommé parce qu'une portion du carbone de l'acide tartrique reste sans être brûlée, et colore la masse saline, que l'on obtient pure en la lessivant. Le nom de *flux* a été donné à cette masse, parce qu'on l'emploie comme fondant dans la réduction des oxides métalliques.

Le carbonate potassique a une saveur âcre, mais non caustique; aussi l'appelait-on jadis *alcali dulcifié*. Son affinité pour l'eau est telle, qu'à l'air il se résout en un liquide concentré de consistance oléagineuse, que les anciens chimistes nommaient *huile de tartre par déliquescence*. On peut l'obtenir cristallisé, en évaporant la dissolution jusqu'à ce qu'elle ait acquis une pesanteur spécifique de 1,62, évaluée tandis que la liqueur est chaude; on la verse alors dans un vase de verre cylindrique, long et étroit, où on la laisse refroidir lentement; le sel y cristallise en longues tables rhomboïdales, qui commencent à tomber en déliquescence aussitôt qu'on les expose à l'air. L'eau-mère qui, refroidie, a une pesanteur spécifique de 1,62, donne encore des cristaux lorsqu'on la fait évaporer de nouveau. Ce sel est insoluble dans l'alcool, et l'on s'en sert quelquefois pour dépouiller de son eau l'alcool qui n'est pas très-concentré. Les cristaux contiennent 20 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est double de celui de la base. Le sel obtenu par l'évaporation à siccité est

anhydre. Si on le fait rougir fortement dans un courant de vapeur d'eau, l'acide carbonique s'en dégage, et il se forme de l'hydrate potassique. Quand on l'expose à une chaleur rouge-blanc très-intense, après l'avoir mêlé avec du charbon, il donne du gaz oxide carbonique, et passe à l'état de potassium.

Les usages de ce sel en chimie, pharmacie et dans les arts sont fort étendus. Il est donc important de pouvoir déterminer la quantité de carbonate potassique ou de potasse pure que renferme le carbonate brut, c'est-à-dire la potasse du commerce; car celle-ci contient un grand nombre de corps étrangers, dont la présence est due au mode de préparation (qui sera décrit à la fin du sixième volume) et qui s'y trouvent constamment : tels sont le phosphate, le sulfate et le silicate potassiques, ainsi que le sel marin; en outre elle est quelquefois mêlée à dessein avec de la brique en poudre, du sable et d'autres matières étrangères : quand elle a été mal conservée, elle contient de l'eau, qui en augmente le poids. La méthode qu'on emploie pour déterminer la proportion de carbonate potassique ou de potasse, consiste à rechercher combien il faut d'acide sulfurique étendu jusqu'à un certain point, pour saturer exactement une quantité connue de potasse. Quand on connaît la quantité de potasse pure qui est nécessaire pour saturer une certaine quantité de l'acide d'épreuve, il est facile d'en déduire la proportion de potasse contenue dans une potasse du commerce. Richter, qui a décrit le premier la manière de faire cet essai, s'est servi de poids pour déterminer les quantités. Mais en opérant ainsi, l'essai devient plus long et doit être considéré comme une véritable analyse. Descroizilles fit donc une amélioration considérable, en proposant l'emploi des mesures à la place de celui des poids. Sa méthode, que les fabricans avaient mise en usage depuis long-temps, est la suivante.

On dissout 10 grammes de potasse dans une quantité d'eau telle, que la dissolution occupe un volume de 100 centimètres cubes; après avoir filtré la liqueur, on en prend la moitié, c'est-à-dire 100 demi-centimètres cu-

bes. On sature ensuite cette dissolution par un acide sulfurique étendu, préparé avec 80 grammes d'acide concentré et une quantité d'eau telle, que la liqueur occupe un volume égal à 0,8 d'un litre. Pour mesurer la quantité de liqueur d'épreuve qu'on emploie, Descroizilles se sert d'un vase cylindrique, semblable à une éprouvette à pieds, et divisé en 100 parties, dont chacune a la capacité d'un demi-centimètre cube (ou $\frac{1}{2}$ gramme d'eau distillée). La graduation commence en haut par 0 et se termine au fond du vase par 100; ainsi elle donne immédiatement la mesure de l'acide employé pour la saturation. Le point de saturation est déterminé au moyen du papier de tournesol, et on retranche un degré de l'acide employé, pour compenser la sursaturation qui a nécessairement lieu. Mais comme il s'agit dans cet essai d'arriver au point de saturation avec le plus d'exactitude possible, chose qui n'est pas très-aisée, Gay-Lussac a proposé quelques changemens à la méthode de Descroizilles, qui la rendent plus exacte et d'une exécution plus facile. De même que Descroizilles, Gay-Lussac se sert d'une liqueur d'épreuve faite avec 5 grammes d'acide concentré et la quantité d'eau nécessaire pour produire un volume de 100 demi-centimètres cubes (c'est-à-dire 100 divisions de la burette). Pour préparer une quantité de liqueur d'épreuve qui suffise pour plusieurs essais, on fait un mélange de 962,09 grammes d'eau distillée avec 100 grammes d'acide sulfurique distillé, dont la pesanteur spécifique est de 1,8427 à la température de + 15 degrés. Mais, au lieu d'employer 5 grammes de potasse, Gay-Lussac n'en emploie que 4,807 grammes, quantité justement égale à celle de potasse pure et anhydre qui est neutralisée par 5 grammes d'acide sulfurique concentré; par cet arrangement, on arrive directement à un résultat tel, que la quantité de potasse pure, contenue dans la potasse dont on essaie 4,807 grammes, se trouve exprimée en centièmes par le nombre de divisions vidées (c'est-à-dire de demi-centimètres cubes).

Pour peser la potasse, Gay-Lussac recommande de prendre des échantillons dans différens endroits de la

masse qu'on veut essayer; après les avoir bien mêlés, on en pèse 48,07 grammes, puis on en opère la dissolution dans une certaine quantité d'eau, par exemple, dans 300 centimètres cubes, à l'aide d'une cloche à pieds, etroite et haute, sur laquelle se trouve une marque indiquant la capacité d'un demi-litre (ou 500 centimètres cubes) d'eau distillée. La potasse étant dissoute, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour remplir ce volume d'un demi-litre, on remue bien, et on laisse la liqueur s'éclaircir. On prend ensuite, à l'aide d'une pipette graduée, 100 demi-centimètres cubes de la dissolution limpide (ce qui correspond à 4,807 grammes de la potasse dissoute), et après l'avoir introduite dans un vase de verre approprié, on la mêle avec une infusion de tournesol, de manière qu'elle devient d'un bleu pur (1). On met ensuite dans la burette 100 mesures (demi-centimètres cubes) d'acide d'épreuve, on en verse peu à peu dans la dissolution de potasse, qu'on a soin de remuer constamment, et on continue ainsi jusqu'à ce que la couleur de la dissolution vire au rouge vineux. Les $\frac{1}{20}$ de la potasse se trouvent alors saturés, et la couleur rouge provient de l'acide carbonique devenu libre. Arrivé à ce point, l'acide ne doit plus être versé que par gouttes, et dès qu'en tombant dans la dissolution il ne produit plus d'effervescence, on ne le verse que par deux gouttes à la fois; on a soin de remuer avec une baguette de verre après chaque addition, et de faire avec la baguette un trait sur un morceau de papier de tournesol. Tant que la liqueur ne renferme pas un excès d'acide, les traits rouges repassent peu à peu au bleu. Mais dès qu'il y a excès d'acide, la couleur vineuse de la liqueur devient pelure d'ognon, et les traits rouges faits sur le papier de tournesol persistent. Il faut ajouter de l'acide jusqu'à ce qu'on ait atteint ce point. L'excès est évalué de la manière suivante : chaque

(1) L'infusion de tournesol contient quelquefois de l'alcali, qu'il est nécessaire de neutraliser par de l'acide sulfurique, avec le plus d'exactitude possible, et sans qu'elle rougisse.

trait rouge persistant correspond à deux gouttes d'acide; en outre la liqueur ne réagit que quand elle contient trois gouttes d'acide libre; de sorte qu'en représentant deux gouttes par $\frac{1}{4}$ de mesure de la burette (un quart de centième), on retranchera autant de quarts de mesure qu'on aura de traits rouges, plus 1. Ainsi lorsqu'on a employé 45 $\frac{1}{2}$ mesures d'acide d'épreuve, et qu'on a trois traits rouges persistans, on retranchera pour ces traits $\frac{3}{4}$ de mesure, et $\frac{1}{4}$ pour les deux gouttes qui ne réagissent point, c'est-à-dire en tout 1 mesure; de sorte que la quantité d'acide employé est de 44 $\frac{1}{2}$ mesures, et le nombre 0,445 correspond à la proportion de potasse pure contenue dans la potasse essayée; ou, en d'autres termes, la potasse renferme 44 $\frac{1}{2}$ pour 100 de potasse pure.

Pour avoir un résultat encore plus exact, on recommence l'essai. Lorsqu'on connaît la quantité d'acide qu'il faut pour arriver au point de saturation, ce point peut être déterminé avec plus de précision encore, et l'essai doit être exact jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour 100 du poids de la potasse. La pipette graduée et la burette dont on se sert pour ces expériences, seront décrites dans le huitième volume.

Oxalate potassique. 1° *Bioxalate potassique* (sel d'oseille). Ce sel existe dans plusieurs sucs acides de plantes, telles que l'*oxalis acetosella*, l'*oxalis corniculata*, le *rumex acetosa*, le *rumex acetosella*, le *geranium acetosum* et divers autres. C'est ordinairement du premier de ces végétaux qu'on l'extrait. On exprime le suc de la plante, on le fait bouillir, on le clarifie avec du blanc d'œuf, on le filtre, puis on l'évapore en consistance sirupeuse, ou jusqu'à ce qu'il s'y forme une pellicule saline. Le sel se dépose, au bout de quelques jours, sous forme de cristaux bruns, que l'on purifie en les faisant dissoudre dans de l'eau bouillante, et filtrant la liqueur, qui donne des cristaux par le refroidissement. Cent livres d'*oxalis acetosella* en donnent cinquante de suc, dont on n'obtient que

quatre onces de sel pur. Ce dernier est préparé en grand dans la Suisse et dans quelques contrées de l'Allemagne. Il a une saveur très-acide, presque mordicante. Mis sur des charbons ardens, il répand une fumée acide et piquante, mais ne se charbonne pas. Sousmis à la distillation, il fournit un liquide acide et jaunâtre, mais ne donne point d'huile. L'air ne lui fait éprouver aucune altération. Il contient 13,1 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est double de celui de la potasse. Il forme volontiers des sels doubles quand on sature l'excès d'acide qu'il renferme, par une autre base. On s'en sert pour enlever les taches d'encre. En médecine, il est employé comme rafraîchissant. On le falsifie quelquefois avec de la crème de tartre ; dans ce cas il laisse du charbon quand on le brûle. Parfois aussi il contient du bisulfate potassique ; mais ce dernier sel est très-soluble dans l'eau, et donne, en outre, par les sels plombiques ou barytiques, un précipité insoluble dans l'acide nitrique.

2° *Quadroxalate potassique.* Si l'on dissout le sel précédent dans de l'acide hydrochlorique ou nitrique étendu, et qu'on évapore la liqueur, il se forme un sel contenant encore un plus grand excès d'acide oxalique, dans lequel la potasse est combinée avec quatre fois autant d'acide qu'il y en a dans le sel neutre. Ce quadroxalate a été découvert par Wollaston, qui n'a pas pu produire de trioxalate. Depuis, Bérard a prouvé que le sursel qu'on trouve dans le commerce est assez souvent du quadroxalate. Celui-ci est moins soluble que le bioxalate. Il contient 24,72 parties d'eau de cristallisation, laquelle renferme sept fois autant d'oxigène que la base.

3° *Oxalate potassique neutre.* On l'obtient en neutralisant le précédent par la potasse. Il cristallise après l'évaporation de la liqueur, s'effleurit par un temps chaud, et se dissout dans trois parties d'eau froide.

Borate potassique. C'est un sel cristallisable, qu'on a peu étudié encore.

Lorsqu'on fait rougir de l'acide borique avec du car-

bonate potassique en excès, il se forme, suivant Arfvedson, du *borate bipotassique*.

Silicate potassique. Peu de composés chimiques ont des usages aussi étendus que les combinaisons de l'acide silicique avec la potasse. Si l'on ajoute à de la potasse en fusion autant d'acide silicique qu'elle peut en dissoudre à la chaleur rouge-blanc long-temps soutenue, il se forme du *verre*, substance généralement connue, qui est transparente, incolore, et insoluble dans l'eau et dans les acides. Cependant la potasse n'est pas la seule base du verre, sur la fabrication duquel je donnerai des détails à l'article du silicate sodique; on se sert fréquemment aussi de la soude pour le préparer : presque tout le verre contient, en outre, des silicates calcique et aluminique, et l'on y trouve parfois aussi du silicate plombique. Il est difficile d'admettre que les diverses sortes de verre soient des combinaisons définies. On doit les considérer comme des dissolutions solidifiées, dont les principes constituans, à l'état liquide, peuvent varier de plusieurs manières, et dans lesquels l'acide silicique contient, en général, 15 à 18 fois autant d'oxigène que la base vitrifiée avec lui.

Si l'on fait fondre de l'acide silicique avec de plus grandes quantités de carbonate potassique, il produit, avec dégagement d'acide carbonique, des sels qui se dissolvent dans l'eau. Une partie d'acide silicique et quatre d'hydrate potassique étant fondus ensemble, et la masse refroidie lentement, de manière qu'on puisse en décanter une partie tandis que le reste est déja solidifié sur les parois du creuset, on obtient du silicate potassique en cristaux nacrés. Ces combinaisons sont solubles dans l'eau, et les acides en séparent l'acide silicique, qui tantôt se précipite instantanément, tantôt forme une gelée. Les anciens chimistes donnaient à ces dissolutions le nom de *liqueur des cailloux*.

Les combinaisons de l'acide silicique avec la potasse n'ont jamais été assez étudiées pour qu'on connaisse les

différens degrés de saturation qu'ils peuvent produire.

Fuchs a dernièrement étendu les usages économiques du silicate potassique par la découverte de ce qu'il appelle le *verre soluble* (wasserglas). On obtient ce corps en faisant fondre ensemble dix parties de carbonate potassique, quinze de quartz réduit en poudre fine, et une de charbon, dans un creuset d'argile réfractaire, à une chaleur soutenue pendant six heures. Le charbon est ajouté pour décomposer l'acide carbonique, que l'acide silicique ne chasse pas sans le secours d'un feu ardent et prolongé. Le résultat de la fusion est un verre plein de bulles et coloré en gris noirâtre par le charbon excédent. Il attire légèrement l'humidité de l'air, en se fendillant et en prenant un aspect mat. Plusieurs semaines sont nécessaires pour que ce changement s'opère, quand le verre est en morceaux; tandis qu'il ne tarde pas à avoir lieu lorsqu'on expose celui-ci à l'air après l'avoir pulvérisé. Si l'on cherche à le refondre dans cet état, il se boursouffle par l'effet de l'évaporation de l'eau. Si, après qu'il s'est combiné avec l'eau de l'atmosphère, on verse dessus de l'eau, celle-ci dissout les sels étrangers qui se trouvaient dans la potasse, et qui, quand le verre est dans cet état de division, se présentent librement à l'action de l'eau, dans laquelle la masse vitreuse proprement dite est insoluble ou peu soluble. Quand on abandonne la poudre de verre, pendant quelques semaines, à elle-même, en la remuant une fois par jour, les sels s'effleurissent, et deviennent encore plus faciles à enlever par le lavage. Le verre se dissout complètement dans l'eau bouillante, quand on le mêle avec quatre à cinq fois son poids d'eau, qu'on a préalablement chauffée jusqu'à l'ébullition, et dans laquelle on projette la poudre de verre par petites portions, en remuant toujours et faisant constamment bouillir la liqueur; si on y jetait toute la poudre à la fois, elle s'agglomérerait, et se dissoudrait ensuite plus difficilement. On continue d'entretenir l'ébullition jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous,

ce qui exige trois à quatre heures. Quand la liqueur commence à se concentrer, il se forme à sa surface une pellicule, qui se redissout dès qu'on la remue. Cette liqueur présente alors la consistance d'un sirop peu épais. Sa pesanteur spécifique est de 1,24 à 1,25. Elle se conserve dans des vaisseaux couverts, sans être décomposée par l'air. Moins concentrée, elle est décomposée par l'acide carbonique de l'atmosphère. Elle a une teinte opaline, et coule difficilement; sa saveur et ses réactions sont alcalines. Quand sa pesanteur spécifique est de 1,25, elle contient 28 pour cent de silicate potassique. Si on continue à l'évaporer, elle devient visqueuse, de sorte qu'on peut la tirer en fils comme du verre fondu. Si on la fait dessécher complètement, à une douce chaleur, elle durcit et se convertit en une masse vitreuse, incolore, transparente, dont la cassure est conchoïde et brillante comme celle du verre, mais qui a moins de dureté; dans cet état elle n'est point décomposée par l'acide carbonique de l'air. La dissolution aqueuse de cette substance est précipitée par l'alcool et par de certains sels, tels que le sel marin, les carbonates alcalins et plusieurs autres. Elle a, sous ce rapport, de l'analogie avec divers sels potassiques à acides métalliques faibles, qui ne se dissolvent point dans un liquide contenant du carbonate potassique, et qui sont peu solubles dans l'eau froide, mais qui se dissolvent dans l'eau à l'aide d'une longue ébullition. Les terres alcalines précipitent de la dissolution une partie de l'acide silicique, et les sels qui ont pour bases des terres ou des oxides métalliques, le précipitent en totalité. Le même effet est produit par le sel ammoniac, mais alors il y a, en outre, de l'ammoniaque mise en liberté dans la liqueur. Fuchs a trouvé le silicate sec composé de 62 parties d'acide silicique, 26 de potasse et 12 d'eau. Cette composition ne correspond à aucune proportion chimique déterminée, et fait supposer que ce qu'on appelle le verre soluble, peut résulter de plusieurs degrés de saturation du silicate potassique. Parmi ceux de ces composés qui sont solubles dans l'eau, le meil-

leur pour les usages économiques est sans contredit celui qui contient le plus d'acide silicique. Fuchs a fait voir que la dissolution du verre d'eau est un excellent moyen pour rendre le bois, les papiers et les tentures employés au décor des appartemens ou autres lieux habités, difficiles à enflammer et incapables de propager le feu. On s'en est déja servi pour les décorations du théâtre de Munich. Les étoffes destinées à être peintes sont d'abord enduites d'un mélange d'une dissolution de verre d'eau pesant 1,24, avec un autre corps insoluble réduit en poudre fine par la lévigation, tel que la craie, les cendres d'os, l'argile, le verre ordinaire ou le verre d'eau. La poudre d'oxide plombique donne, avec cette dissolution, une masse qui s'écaille et se détache du bois à la surface duquel on l'étend, mais qui est la meilleure qu'on puisse employer pour enduire les étoffes. Ces enduits ne durcissent pas au point d'empêcher qu'on roule les étoffes, mais ils s'écaillent quand on ploie celles-ci.

Acétate potassique (terre foliée de tartre). On l'obtient en saturant du vinaigre distillé par du carbonate potassique, et évaporant la liqueur. Celle-ci devient alcaline pendant l'évaporation, de sorte qu'il faut y ajouter du vinaigre pour saturer l'excès d'alcali; en même temps elle prend une couleur jaunâtre, dont on la débarrasse aisément en la faisant bouillir avec de la poudre de charbon bien calcinée; le charbon provenant des os brûlés est plus propre à cet usage qu'aucun autre. On n'obtient une dissolution parfaitement incolore, qu'en neutralisant l'acide acétique concentré par la potasse pure. Concentrée jusqu'à consistance de miel, puis évaporée lentement, cette liqueur donne des cristaux lamelleux. Quand on la fait refroidir rapidement, elle se prend en un sel pailleté, qui s'humecte à l'air. L'acétate potassique est soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on dissout de l'acétate potassique dans une grande quantité d'eau, il se moisit et se décompose, jusqu'à ce qu'enfin le résidu consiste uniquement en carbonate potassique.

Si on distille ce sel avec de l'acide arsénieux, on obtient, dans le récipient, un liquide visqueux, rougeâtre et fétide, qui à l'air libre répand une épaisse fumée arsenicale, entre en ébullition, et finit par brûler avec une flamme purpurine. Le danger qui accompagne les expériences sur ce liquide, est cause qu'on ne sait point encore parfaitement dans quel état l'arsenic et l'acide acétique s'y trouvent.

Tartrate potassique. 1° *Bitartrate potassique* (crème de tartre). Quand un vin acidule a fermenté, il se dépose, au fond et sur les parois des tonneaux, une croûte cristalline, qu'on appelle *tartre*, et qui est rouge ou d'un jaune-grisâtre, suivant la couleur du vin. Cette croûte est composée de bitartrate potassique, mêlé de tartrate calcique, de matière colorante, de lie et d'autres corps qui se déposent pendant la clarification du vin. On la purifie en la faisant dissoudre dans l'eau bouillante, et laissant refroidir la liqueur saturée, qui donne des cristaux plus blancs que les premiers.

Le bitartrate potassique a une saveur acide, moins agréable que celle du bioxalate. Il contient 4 $\frac{3}{4}$ pour cent d'eau, qu'on ne peut chasser par la chaleur sans détruire le sel, et dont l'oxigène est égal à celui de la base, laquelle est combinée elle-même avec deux fois autant d'acide que dans le sel neutre. On pourrait considérer le tartre comme un sel double, dans lequel l'eau et la potasse constituent les bases. Il se décompose aisément quand on le chauffe, en exhalant une vapeur qui a une odeur particulière, acide et piquante, et laissant une masse de potasse charbonnée et spongieuse qu'il est difficile de blanchir par la calcination. Soumis à la distillation, le tartre donne une très-grande quantité de gaz acide carbonique, du gaz carbure hydrique, de l'huile empyreumatique, du vinaigre, et un peu de carbonate ammonique. La liqueur acide que l'on obtient ainsi est employée dans les pharmacies, où elle porte le nom d'esprit pyrotartrique.

Ce sel est peu soluble. Il exige 95 parties d'eau froide

et 15 d'eau bouillante pour se dissoudre. Les acides plus forts que l'acide tartrique ne le décomposent pas complètement; et tous les sels potassiques dans lesquels on verse de l'acide tartrique en excès, donnent un précipité de tartre. Aussi emploie-t-on souvent l'acide tartrique pour séparer les sels potassiques des sels sodiques; toutefois il ne faut pas perdre de vue qu'il existe aussi un bitartrate sodique, mais qui n'a besoin que de neuf parties d'eau froide pour se dissoudre.

La crème de tartre qu'on trouve dans le commerce contient des quantités variables de tartrate calcique; Bucholz en a trouvé 14,3 pour 100 dans le tartre qu'il a examiné. Vauquelin, ayant comparé ensemble plusieurs sortes de ce sel, reconnut que la quantité de tartrate calcique varie entre 5 et 7 pour 100. Ce sel ne se sépare pas entièrement quand on sature le tartre par la potasse. La crème de tartre est souvent falsifiée avec du sable, de l'argile et autres substances semblables; mais cette fraude est facile à reconnaître en traitant le sel par une lessive alcaline chaude, qui ne dissout pas ces corps étrangers.

2° *Tartrate potassique neutre* (tartre tartarisé). On l'obtient en neutralisant le bitartrate par la potasse. Il est difficile de le faire cristalliser. Les cristaux ne contiennent point d'eau combinée, mais ils s'humectent à l'air. Ordinairement on évapore la dissolution jusqu'à siccité. Ce sel se dissout dans quatre parties d'eau froide, et presque en toutes proportions dans l'eau bouillante. Il exige 240 parties d'alcool bouillant pour se dissoudre.

Tartrate borico-potassique. L'acide tartrique, l'acide borique et la potasse forment ensemble un sel double particulier, qui a reçu le nom de *crème de tartre soluble.* Le code pharmaceutique français prescrit cinq parties de crème de tartre pour une d'acide borique; mais, suivant Vogel, on mêle quatre parties de la première avec une du second, et l'on verse de l'eau bouillante sur le mélange, qui se dissout au bout de quel-

que temps. On se procure ainsi un sursel, qui n'est pas susceptible de cristalliser. En faisant sécher ce sel à l'air, on obtient une poudre saline qui ne pèse que 4 $\frac{1}{2}$ parties au lieu de 5 qu'on avait employées, parce que l'acide borique laisse échapper son eau, et qu'en se combinant avec l'acide tartrique excédant de la crème de tartre, il chasse aussi l'eau que cette dernière contient, et qui, jointe à la sienne, représente la perte d'une demi-partie en poids. Si l'on évapore la dissolution du sel, jusqu'à ce qu'elle soit très-concentrée, et qu'ensuite on la verse bouillante dans un autre vase, elle se prend en une masse transparente, qui n'attire point l'humidité de l'air, et qui contient 34 pour 100 d'eau; mais cette dernière s'en évapore facilement. Ce sel a une saveur et des réactions acides. Il se dissout dans $\frac{3}{4}$ de son poids d'eau froide et dans $\frac{1}{4}$ d'eau chaude. Les acides puissans ne le décomposent pas plus que ne le fait l'alcool. Le tartrate potassique neutre produit avec lui du borate et du bitartrate potassiques. Après avoir été calciné, il laisse du sousborate potassique, mêlé avec du carbonate potassique.

Pendant long-temps on ne savait comment considérer la composition de ce sel. Il ne paraît pas vraisemblable que, dans un sel dont la base est déja sursaturée d'acide, un autre acide plus faible puisse partager cette base avec l'acide plus fort, quoique ce soit cette opinion qui se soit présentée la première aux esprits; mais on a trouvé depuis que l'acide borique, de même qu'un grand nombre d'acides métalliques faibles, a la propriété de se combiner, comme base salifiable, avec des acides plus forts; d'où il suit que le sel en question est un sel double composé de tartrate potassique et de tartrate d'acide borique. D'après une analyse de Soubeiran, la composition de ce sel serait telle que la potasse et l'acide borique y contiendraient des quantités égales d'oxigène. Mais ces proportions ne s'accordent point avec les quantités qu'on emploie dans la préparation du sel. Il est vraisemblable que le bitartrate potassique peut se combiner avec l'acide borique dans plusieurs proportions,

et que l'oxigène de cet acide peut être égal à celui de la potasse, ou double, ou triple de cette quantité; car, s'il en était autrement, on ne pourrait point obtenir ce sel double en employant des proportions aussi variables que celles qui sont indiquées dans les livres, où l'on trouve prescrit jusqu'à huit parties de tartrate sur une d'acide borique. Ce sel est employé en médecine.

Pyrotartrate potassique. Il forme des cristaux lamelleux, ne se combine pas avec un excès d'acide, et se dissout dans l'alcool.

Citrate potassique. Il est déliquescent, et forme ordinairement le principal ingrédient d'un médicament connu sous le nom de *mixture saline.*

Malate potassique. 1° *Sel neutre;* en masse déliquescente; 2° *Sel acide;* en cristaux inaltérables à l'air, et qui ne sont point solubles dans l'alcool.

Pyromalate potassique. Il donne des cristaux qui ressemblent à des feuilles de fougère, et qui s'humectent légèrement à l'air.

Benzoate potassique. Il s'humecte à l'air, et se dissout tant dans l'alcool que dans l'eau. Sa saveur est âcre et salée.

Gallate potassique. C'est un sel cristallisable, dont on n'a point encore étudié les propriétés.

Mucate potassique. Il est peu soluble dans l'eau, puisqu'il exige, pour se dissoudre complètement, huit parties d'eau bouillante; par le refroidissement de la liqueur, la majeure partie du sel se précipite sous forme d'une poudre cristalline, à très-petits grains.

Pyromucate potassique. Il cristallise difficilement. Sa dissolution concentrée se prend, par le refroidissement, en une masse grenue, qui s'humecte à l'air, et qui est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Succinate potassique. Il s'effleurit à la surface quand on le chauffe, mais s'humecte à l'air froid, et décrépite sur les charbons ardens.

Formiate potassique. Il ressemble à l'acétate, mais n'attire pas autant que lui l'humidité de l'air. En le préparant, on continue à évaporer la liqueur par l'ébul-

lition, jusqu'à ce que le sel ne fume plus. Il se solidifie par le refroidissement.

Cyanate potassique. Il est très-soluble dans l'eau, et susceptible de cristalliser.

Le *bicyanate potassique* est moins soluble, et se précipite quand on verse un acide dans la dissolution du sel neutre.

Cyanite potassique. On l'obtient, d'après Wœhler, en mêlant exactement parties égales de cyanure ferroso-potassique anhydre et de suroxide manganique, et chauffant le mélange jusqu'au rouge naissant. Liébig forme avec ce mélange un cône, qu'il allume par le sommet; la combustion se propage alors dans toute la masse, et l'on obtient du cyanite potassique. On pulvérise la masse refroidie, et on la fait bouillir avec de l'alcool pesant 0,86, qui dissout le sel; celui-ci cristallise par le refroidissement de la liqueur. L'alcool qui a déja donné des cristaux, est mis en ébullition avec une nouvelle portion de la masse calcinée, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de cristaux.

Le sel est décomposé tant par l'eau que par les acides; l'acide cyaneux se convertit alors en acide carbonique et en ammoniaque, par des raisons que j'ai exposées dans le deuxième volume, pag. 154. Il cristallise en lamelles semblables à celles du chlorate potassique; il a la même saveur que le nitre, ne contient point d'eau, et peut être fondu à la chaleur rouge, dans des vaisseaux garantis de l'air et de l'humidité. Si on le fond avec du potassium, il se convertit tranquillement en un mélange de potasse et de cyanure potassique. En le faisant fondre avec du soufre, on obtient un mélange de sulfate potassique, de sulfocyanure et de sulfure de potassium.

Séléniate potassique. On l'obtient en mêlant intimement et faisant détoner une partie de sélénium avec deux de nitre, dissolvant le résidu dans l'eau, et faisant cristalliser la liqueur. Le séléniate potassique ressemble

parfaitement au sulfate, et, comme lui, ne contient pas d'eau de cristallisation.

Sélénite potassique. 1° *Sélénite neutre.* Ce sel se dissout dans l'eau, presque en toutes proportions. La dissolution, évaporée jusqu'à consistance de miel, se couvre d'une croûte saline composée de petits grains cristallins dont je n'ai pu déterminer la forme. Ces grains se déposent aussi au fond du vase. On n'obtient point de cristaux pendant le refroidissement de la liqueur, qui se réduit, par une évaporation prolongée, en une masse inégale et raboteuse, légèrement déliquescente. Chauffée jusqu'au rouge naissant, cette masse entre en fusion; elle est alors jaunâtre, mais elle devient blanche en se refroidissant. Le sel n'est pas soluble dans l'alcool.

2° *Bisélénite potassique.* Il ne cristallise qu'avec lenteur, après que la masse a acquis la consistance d'un sirop peu épais, et donne, pendant le refroidissement, des cristaux penniformes, qui finissent par remplir la masse entière, de manière qu'elle se fige. Il attire l'humidité de l'air, se dissout en petite quantité dans l'alcool, et abandonne son excès d'acide lorsqu'on le tient pendant long-temps à la chaleur rouge.

3° *Quadrisélénite potassique.* Ce sel n'est pas susceptible de cristalliser. Après avoir été desséché, il repasse très-promptement à l'état liquide.

Arséniate potassique. 1° *Arséniate neutre.* On l'obtient en neutralisant l'acide arsenique par la potasse. Il forme une masse saline non cristallisable et déliquescente. Ce sel se prépare aussi en faisant fondre de l'acide arsénieux avec de l'hydrate potassique, opération pendant laquelle l'acide arsénieux s'oxide aux dépens de l'eau, avec dégagement de gaz hydrogène; vers la fin de l'opération, on obtient quelquefois de l'arsenic métallique.

2° *Biarséniate potassique.* On l'obtient en ajoutant à la dissolution du sel précédent de l'acide arsenique en

quantité égale à celle qu'il contient déja, ou, si l'on ignore cette quantité, jusqu'à ce qu'un morceau de papier de tournesol plongé dans la liqueur, conserve une teinte rouge après avoir été séché. Quand on évapore la liqueur, elle donne de beaux cristaux très-volumineux, dont la forme primitive est l'octaëdre à base carrée. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. Si on les dissout dans l'eau, la liqueur ainsi obtenue rougit le papier de tournesol, mais celui-ci redevient bleu quand on le sèche. La dissolution ne précipite pas les sels terreux, parce que les surarséniates terreux sont solubles dans l'eau. On obtient également ce sel, en mêlant du nitre avec un poids égal au sien d'acide arsénieux, chauffant la masse jusqu'au rouge, la dissolvant dans l'eau et faisant évaporer la liqueur, pour qu'elle cristallise. Les cristaux contiennent une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxigène est à celui de la base comme 2 : 1.

Arsénite potassique. Pour se le procurer, on met de l'acide arsénieux en digestion avec de la potasse, dont on emploie une quantité suffisante à la saturation de l'acide. Par l'évaporation, la liqueur se réduit en une masse saline, mais on ne peut obtenir ce sel cristallisé.

Chromate potassique. 1° *Chromate neutre.* Il est d'un jaune citrin, et devient rouge quand on le chauffe; mais il reprend sa couleur jaune par le refroidissement. Évaporé lentement, il cristallise. Il a beaucoup de tendance à s'effleurir, et forme une masse saline jaune, quand on le dessèche rapidement. Il a une faculté colorante si puissante que, d'après les expériences de Thomson, il donne une teinte jaune très-sensible à quarante mille fois son poids d'eau, et que, quand on le mêle avec vingt fois son poids de nitre, qu'on dissout le mélange dans l'eau, et qu'on évapore la liqueur jusqu'à ce que le nitre cristallise, celui-ci prend une couleur jaune aussi intense que celle du chromate lui-même. Il a une saveur désagréable, amère, qui se fait sentir dans la bouche pendant vingt-quatre heures. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante, et 100

parties d'eau à + 15 degrés en dissolvent 48 $\frac{1}{3}$ de ce sel. On profite de cette solubilité pour l'obtenir assez pur, en fondant du fer chromé avec du nitre, dissolvant la masse fondue et faisant cristalliser le nitrate potassique. Il est insoluble dans l'alcool. Il entre très-difficilement en fusion, même à une haute température, et offre un éclat vert tant qu'il est fondu.

2° *Bichromate potassique.* Il a une couleur orange très-foncée. Sa saveur est métallique et amère. L'eau à + 15 degrés en dissout $\frac{1}{10}$ de son poids. L'alcool ne le dissout point. Chauffé jusqu'au rouge, il se fond en une masse transparente, rouge, qui devient orange et translucide, pendant le refroidissement. Il détone faiblement avec les corps combustibles.

Molybdate potassique. Il est très-soluble dans l'eau, et donne des cristaux inaltérables à l'air. Il a une saveur métallique, astringente. Les acides en précipitent un sursel, qui est soluble dans quatre parties d'eau bouillante, entre facilement en fusion, et présente une couleur jaune après le refroidissement. Si l'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution concentrée de molybdate potassique, il se forme du chlorite potassique, et il se précipite une poudre saline blanche, qui paraît être du *bimolybdate potassique.* Il est très-peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout instantanément dans l'eau bouillante. La liqueur, en se refroidissant, dépose un sel contenant un plus grand excès d'acide, et qui ne se dissout pas dans l'eau bouillante.

Tungstate potassique. On l'obtient en faisant dissoudre de l'acide tungstique dans une dissolution bouillante de potasse : le sel se précipite par l'évaporation, sous forme d'une poudre blanche, ou en petits cristaux. Il a une saveur brûlante, alcaline, est très-soluble dans l'eau, et attire l'humidité de l'air. En versant un acide dans sa dissolution, il s'en précipite du *surtungstate potassique.* Ce dernier sel est soluble dans vingt fois son poids d'eau bouillante. Il a une saveur acide particulière, et rougit le papier de tournesol. Scheele le

regarda d'abord comme de l'acide tungstique pur.

Antimoniate potassique. Le procédé le plus facile pour l'obtenir consiste à mêler et faire détoner une partie d'antimoine ou de sulfure antimonique avec six parties de nitre. On commence par laver la masse à l'eau froide, puis on la fait bouillir avec de l'eau; après une ébullition prolongée, le résidu se trouve décomposé. L'eau dissout un sel neutre, et laisse un sursel insoluble. La dissolution aqueuse est incolore. Elle a une saveur faible, métallique, mais qui n'a rien d'alcaline, quand la masse a été bien lavée au commencement; aussi à peine réagit-elle à la manière des alcalis. Quand on l'évapore jusqu'à consistance de miel, il se forme à sa surface une pellicule mince de petits grains cristallins, et si on la laisse alors refroidir, elle se prend en une masse saline blanche; mais si, au lieu de la retirer du feu, on continue à l'évaporer, elle se dessèche en une masse d'un jaune de miel, transparente, crevée çà et là, et qui redevient blanche quand on chasse toute l'eau qui s'y trouve encore contenue. Cette masse ne se dissout que lentement dans l'eau froide; mais l'eau bouillante la dissout promptement et en totalité. Tous les acides, même l'acide carbonique, font naître dans la dissolution, un précipité qui est du *biantimoniate potassique.* Lorsqu'on prépare de l'antimoniate neutre, on obtient aussi ce biantimoniate sous forme d'un résidu insoluble dans l'eau bouillante. On trouve dans les pharmacies une préparation que l'on appelait autrefois *chaux d'antimoine lavée*, et qu'on se procure en faisant rougir une partie de sulfure antimonique avec deux de nitre, et lavant le résidu avec de l'eau froide. Elle contient du surantimoniate et du surantimonite potassiques. La pharmacopée suédoise prescrit de ne pas faire fondre la masse pendant la préparation; sans cette précaution l'acide nitrique non encore décomposé, serait chassé par l'acide antimonique, et il se formerait un sel neutre, dont la plus grande partie se dissoudrait pendant le lavage.

Antimonite potassique. On obtient ce sel en faisant

fondre de l'acide antimonieux avec un excès d'hydrate ou de carbonate potassique, versant de l'eau sur la masse fondue, lavant à plusieurs reprises, avec de l'eau froide, le résidu insoluble et le faisant ensuite bouillir dans l'eau. Presque tous les acides métalliques qui sont peu solubles dans l'eau, comme les acides antimonique, tungstique et tantalique, forment, en se combinant avec la potasse, des composés qui ne sont presque pas solubles dans un liquide contenant un excès d'alcali, en sorte qu'on peut en séparer ce dernier par le lavage. Le résidu abandonne ensuite à l'eau dans laquelle on le fait bouillir, un sel neutre qu'on ne peut faire cristalliser par l'évaporation, mais qui se réduit peu à peu en une masse jaune, susceptible de se dissoudre dans l'eau, et douée d'une saveur à la fois alcaline et métallique. Les acides, même l'acide carbonique, précipitent de cette dissolution un *surantimonite potassique*, qui est décomposé par un excès d'acide.

Hypantimonite potassique. C'est un sel grenu, peu soluble dans l'eau, dont j'ai déja parlé en traitant de l'oxide antimonique.

Tellurate potassique. Il ne se dissout que difficilement dans l'eau froide; mais l'ébullition augmente sa solubilité, et il se précipite, par le refroidissement, sous forme d'une poudre blanche, sans marques sensibles de cristallisation. Quand on fait fondre un mélange de nitre et d'oxide tellurique, l'acide nitrique est chassé, et l'on obtient une masse d'un blanc d'émail, qui est très-peu soluble dans l'eau froide. Si l'on fait dissoudre ce sel dans de l'eau bouillante, et qu'on verse quelques gouttes d'acide nitrique dans la liqueur, il se forme un précipité blanc, qui rougit le papier de tournesol et donne de l'eau quand on le soumet à la distillation. C'est du *surtellurate potassique*. Suivant Magnus, le tellurate obtenu par la détonation du tellure avec le nitre est totalement insoluble dans l'eau et dans les acides, et l'on est obligé de le fondre avec un alcali pour le rendre soluble dans l'eau. Le sel neutre et le sursel sont très-faci-

lement décomposés, à une douce chaleur, par le charbon, qui les convertit en tellurure de potassium.

Tantalate potassique. Pour obtenir ce sel, on fait fondre de l'acide tantalique avec du carbonate potassique, après quoi on réduit la masse en poudre, et on la traite par l'eau. Celle-ci s'empare de l'excès du carbonate alcalin dans la dissolution duquel le tantalate potassique est presque insoluble. On lave le résidu, à plusieurs reprises, avec un peu d'eau froide, et on le fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante. En évaporant la dissolution dans un appareil distillatoire, on obtient une masse saline, mais il ne se forme point de cristaux. Cette masse est susceptible de se redissoudre dans l'eau. Elle a une saveur faible, désagréable, légèrement métallique. Sa dissolution est précipitée par tous les acides, même par l'acide carbonique.

Titanate potassique. On l'obtient en mêlant du carbonate potassique, finement pulvérisé, avec de l'acide titanique, et faisant fondre le mélange, dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de gaz. Si le sel alcalin a été mis en excès, on trouve, après le refroidissement, deux couches distinctes, dont la supérieure est du carbonate, et l'inférieure du titanate potassique. Ce dernier sel est décomposé par l'eau, qui dissout la plus grande partie de l'alcali, et laisse l'acide titanique combiné avec une moindre proportion de potasse. Si l'on fait fondre ensemble, au chalumeau, de l'acide titanique et du carbonate potassique, en proportions convenables pour produire du titanate potassique, on obtient un globule limpide et jaune, qui cristallise en un verre gris foncé, mais qui, au moment de se solidifier, et quand il a déja cessé d'être rouge, s'échauffe de nouveau jusqu'au rouge-vif, par la mise en liberté du calorique latent.

Uranate potassique. Pour avoir ce sel, on précipite un sel uranique par de la potasse caustique en excès. Il se présente sous forme d'une poudre jaune, qui, à la chaleur rouge, perd son eau de cristallisation et devient d'un rouge

jaunâtre. Il se forme aussi quand on fait fondre de l'oxide uranique avec du carbonate potassique, et qu'ensuite on enlève l'excès de ce dernier par le lavage.

Manganate et oximanganate potassiques (caméléon minéral des anciens chimistes). On les obtient en mêlant exactement parties égales d'oxide manganique et d'hydrate potassique, et exposant le mélange, pendant quelque temps, à l'action simultanée de l'air et d'une légère chaleur rouge, dissolvant la masse, après qu'elle s'est refroidie, dans une très-petite quantité d'eau, décantant la dissolution limpide, qui est rouge, et qu'il faut bien se garder de filtrer à travers du papier, et l'évaporant de suite jusqu'à ce qu'on y voie paraître de petites aiguilles cristallines. On la retire alors du feu et on l'abandonne au repos dans un endroit chaud. On obtient ainsi des aiguilles qui ont six à huit lignes de long, et qui sont d'un pourpre foncé. C'est l'oximanganate potassique. Ce sel ne s'altère point à l'air, et on peut le conserver sous forme sèche. Il a une saveur d'abord douce, puis astringente. Il donne à l'eau dans laquelle on le dissout, une très-belle couleur purpurine, qui, par l'addition d'une quantité variable d'eau, peut passer jusqu'au rouge ponceau. Il ressemble au carmin pour la beauté et l'intensité de la couleur. Très-peu de ce sel suffit pour donner une forte teinte rouge à une grande quantité d'eau. Lorsqu'on emploie une plus grande quantité d'alcali pour le préparer, on obtient une dissolution verte. La même chose arrive quand on ajoute, à une dissolution un peu concentrée du sel, une certaine quantité de dissolution concentrée d'hydrate potassique. La couleur passe au vert par le violet foncé, le bleu indigo et le bleu pur. La combinaison verte réagit toujours à la manière des alcalis. Aussi l'avait-on regardée comme un soussel; mais d'après les expériences de Mitscherlich, la combinaison verte est du manganate potassique. Si l'hydrate potassique qu'on ajoute est étendu d'eau, il ne s'opère aucun changement de couleur, avant que l'on commence à remuer le liquide; mais alors la teinte devient verte en passant par les mêmes nuances. Quand on prépare un caméléon avec trois parties d'hydrate potassique et une d'oxide

manganique, on obtient une dissolution verte, qui prend une couleur rouge quand on la chauffe jusqu'à l'ébullition, reste rouge après s'être refroidie, mais passe au vert aussitôt qu'on la remue. Chevillot et Edwards, qui les premiers ont observé ces phénomènes et qui n'ont connu qu'un seul acide du manganèse, les expliquaient en disant que la dilution, de même que l'action de la chaleur, tend à maintenir la potasse libre à l'état d'hydrate dans la liqueur, et, par conséquent, en simple mélange avec le sel neutre; mais que, quand la potasse est concentrée, ou qu'on l'agite avec la dissolution du sel neutre, une partie de cet alcali abandonne son eau, pour s'unir au sel neutre et produire le soussel vert. Ils ont supposé que la même cause faisait que la liqueur verte devient rouge quand on y ajoute un acide qui s'empare de la potasse en excès; mais, d'après Mitscherlich, l'acide ajouté décompose l'acide manganique en oxide manganique et en acide oximanganique. Si l'on fait chauffer des cristaux d'oximanganate dans un appareil distillatoire, ils dégagent du gaz oxigène, et l'on obtient une masse noire, de laquelle l'eau extrait du manganate vert, en laissant de l'oxide manganique indissous.

L'oximanganate potassique est facilement décomposé par les corps combustibles, qui réduisent son acide à l'état d'oxide manganique ou manganeux. Sous ce rapport, ce sel ressemble aux nitrates ou aux chlorates. Il suffit de l'exposer seul à une chaleur de + 230 à + 235 degrés, pour qu'il donne du gaz oxigène, avec une sorte de décrépitation. Chauffé dans du gaz hydrogène, il se décompose facilement; la décomposition est complète à + 160 degrés, et donne pour produit un mélange d'hydrate potassique et d'oxide manganeux. Si on le fait chauffer rapidement dans le gaz, la décomposition s'opère avec dégagement de lumière. Le phosphore détone vivement avec lui à + 70 degrés, ou même quand on broie les deux corps ensemble dans un mortier. Le soufre, mêlé à parties égales avec l'oxi-manganate potassique, produit, à + 177 degrés, une explosion accompagnée de flamme.

En frottant ce sel avec du soufre, il se produit des détonations partielles et moins fortes. Le charbon, l'arsenic et l'antimoine ne brûlent que quand on fait chauffer le mélange.

Par la voie humide, ces sels sont décomposés par toutes les matières organiques, par le papier à travers lequel on essaie de les filtrer, par la matière extractive dissoute dans l'eau, par les acides végétaux, et par la poussière de l'air; de sorte que leur dissolution, abandonnée à l'air libre, dans un vase ouvert, perd sa couleur au bout de quelque temps, et donne un précipité jaune, qui paraît être de l'oxide manganoso-manganique. Ce changement n'a pas lieu quand la dissolution est exempte de matières organiques, et conservée dans des flacons propres, munis de bouchons de verre. Tous les métaux, autres que les métaux nobles, même le mercure, décomposent les acides de ces sels; l'alcali est mis en liberté, et absorbe l'acide carbonique de l'air. En dissolvant de l'oximanganate potassique dans de l'acide sulfurique concentré, on obtient, sans dégagement de gaz oxigène, et sans qu'il se forme un précipité, une liqueur d'un vert-olive foncé. Lorsqu'on étend cette liqueur d'eau, qu'on y ajoute par petites portions, elle passe au jaune clair, puis au rouge de feu, au beau rouge, à l'écarlate, et enfin, par addition d'une grande quantité d'eau, au pourpre, couleur naturelle du sel. Celui-ci se dissout dans l'acide nitrique concentré, auquel il communique une teinte rouge. L'acide phosphorique concentré ne le dissout que lentement; la dissolution est verte, et devient rouge quand on l'étend d'eau. Ces dissolutions dans les acides ne sont pas durables; elles ne tardent point à dégager de l'oxigène lorsqu'elles sont concentrées, et l'on finit par obtenir un sel potassique et de l'oxide manganique. Le dégagement de gaz oxigène produit par une dissolution de manganate potassique dans l'acide nitrique étendu de trois fois son poids d'eau, n'est entièrement terminé qu'au bout d'un mois. La nature de ces sels sera mieux connue lorsque Mitscherlich aura terminé les expériences, dont il s'occupe.

C. *Sulfosels de potassium.*

Sulfhydrate potassique (hydrosulfate de potasse). Cette combinaison peut être produite tant par la voie sèche que par la voie humide. Pour l'obtenir par la voie sèche, on fait chauffer du potassium dans du gaz sulfide hydrique en excès : le métal brûle, d'après les expériences de Gay-Lussac et Thénard, avec une flamme vive; une partie du gaz sulfide hydrique se décompose, et son hydrogène est mis en liberté, tandis que l'autre portion, qui reste intacte, se combine avec le sulfure de potassium produit. Il est plus facile de préparer le sel de la manière suivante : on introduit du carbonate potassique anhydre dans une cornue tubulée, et on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la cornue; lorsque ce gaz a chassé l'air atmosphérique, on chauffe la cornue jusqu'à ce que le sel commence à rougir; il est décomposé par le courant continu de gaz, la masse devient noire et entre en ébullition, ce qui continue tant qu'il reste encore du carbonate potassique non décomposé. On chauffe ainsi la masse dans le gaz sulfide hydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau avec le gaz qui s'échappe, ou jusqu'à ce que l'ébullition cesse; après quoi on continue à faire arriver le gaz jusqu'à ce que l'appareil soit refroidi. Le sel qui, dans l'état de fusion, était noir, devient blanc après le refroidissement, ou, si l'appareil n'avait pas été bien purgé d'air, légèrement jaunâtre et cristallin. Le sulfure de potassium y est combiné avec le sulfide hydrique dans une proportion telle, que ces deux corps contiennent une égale quantité de soufre.

Par la voie humide on prépare ce sel de la manière suivante : on verse une dissolution d'hydrate potassique pur et exempt d'acide carbonique, dans une cornue tubulée, d'où l'on chasse l'air atmosphérique par le moyen d'un courant de gaz hydrogène; après quoi l'on fait arriver du gaz sulfide hydrique dans la liqueur, jusqu'à ce que celle-ci n'en absorbe plus. Alors on

substitue à ce gaz du gaz hydrogène pur, et l'on évapore, toujours au milieu du courant d'hydrogène, et le gaz sulfide hydrique en excès, et l'eau, jusqu'à ce que le résidu ait acquis une consistance sirupeuse. A cette époque, on bouche la cornue pleine de gaz hydrogène, et on la laisse refroidir lentement. Si l'air en a été totalement exclu, la liqueur est parfaitement incolore; mais si l'air a eu accès dans l'appareil, elle contient une petite quantité de bisulfure de potassium, qui la colore en jaune pâle. La combinaison pure cristallise en gros prismes incolores, à quatre ou six pans, terminés par des sommets à quatre ou six faces. Elle a une saveur âcre, alcaline, amère. Elle attire l'humidité de l'air, et s'y convertit en un liquide sirupeux, qui colore la plupart des corps en vert; mais cette couleur ne tarde pas à disparaître. Elle se dissout facilement dans l'alcool. Les acides et les sulfides métalliques pulvérulens en chassent le gaz sulfide hydrique avec effervescence. Le soufre en poudre, mis en contact avec une dissolution concentrée de ce sel, en dégage aussi peu à peu le sulfide hydrique, et alors la sulfobase passe à l'état de persulfure de potassium. D'après les expériences de Thénard, le soufre dégage, à l'aide de la chaleur, le sulfide hydrique sous forme de gaz; et réciproquement, quand on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans une dissolution étendue et froide de persulfure de potassium, le soufre se précipite, du moins en partie.

Sulfocarbonate potassique. La manière la plus facile d'obtenir ce sel, consiste à dissoudre du sulfure de potassium dans très-peu d'alcool, et à verser du sulfide carbonique dans la liqueur, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Elle se partage en trois couches, dont la plus inférieure, qui a la consistance de sirop, est le sulfocarbonate; tandis que la seconde est formée par le sulfide carbonique en excès, et la première par une dissolution de sulfure de potassium, de soufre et de sulfide carbonique. On obtient aussi ce sel en mêlant du sulfide car-

bonique en excès avec une dissolution concentrée de sulfure de potassium obtenu par la décomposition du sulfate potassique au moyen du charbon, et faisant digérer le mélange dans une bouteille qui en soit pleine, et qu'on a soin de bien boucher, à une température de + 30 degrés, jusqu'à ce que le sulfure de potassium soit saturé. Lorsqu'on emploie de la potasse caustique, la combinaison s'opère difficilement, et la liqueur contient en même temps du carbonate qui s'est formé simultanement. La dissolution concentrée de ce sel est d'un orange foncé, presque rouge. Évaporée à + 30 degrés, jusqu'à consistance de sirop, elle donne, par le refroidissement, un sel cristallin, jaune, qui attire promptement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. Si on expose ce sel jaune à une chaleur de + 60 à + 80 degrés, il perd sa texture cristalline, avec son eau de cristallisation, et prend une couleur plus foncée tirant sur le rouge. Chauffé dans un appareil distillatoire, il ne donne aucun produit volatil, mais entre en fusion au rouge naissant, et devient noir; après le refroidissement, il est d'un brun foncé. L'eau en extrait le trisulfure de potassium, et laisse du charbon, sous forme d'une poudre noire. Ce sel est peu soluble dans l'alcool, qu'il colore cependant en orange. L'alcool peut donc servir à dépouiller le sulfocarbonate potassique des degrés supérieurs de sulfuration du potassium qui peuvent se trouver mêlés avec lui.

Sulfocyanhydrate potassique. On l'obtient, d'après les expériences de Zeise, en mêlant le sel ammonique correspondant avec moins de potasse caustique qu'il n'en faut pour le décomposer, débarrassant ensuite le mélange de l'ammoniaque, en le plaçant dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique, puis ajoutant une nouvelle quantité de potasse, et continuant ainsi jusqu'à ce qu'on soit arrivé au point où la décomposition est complète. On évapore ensuite la liqueur à siccité, dans le vide, sur du chlorure calcique. C'est un sel incolore, cristallin et soluble tant dans l'eau que dans l'alcool.

Sulfarséniate potassique. 1° *Sulfarséniate neutre.* Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à décomposer l'arséniate potassique neutre par le gaz sulfide hydrique. Évaporée dans le vide, la liqueur laisse une masse visqueuse, jaunâtre, qui offre quelques traces de cristallisation et ne se dessèche pas complètement. A l'air, elle se maintient liquide pendant quelque temps; mais ensuite elle se prend en une masse cristallisée, dans laquelle on peut distinguer des tables rhomboïdales. Si l'on évapore à l'air la dissolution saline qu'on obtient en faisant réagir du sulfhydrate potassique sur un excès de sulfide arsenique, elle se couvre d'abord d'une pellicule de soufre, puis dépose une croûte rouge, et finit par se convertir en un sirop très-épais, qui ne contient plus de sulfide arsenique en excès. Desséché complètement, ce sel est d'un jaune citrin. A l'air, il se ramollit peu à peu, et devient visqueux.

2° *Sulfarséniate sesquipotassique.* Il se produit quand on verse de l'alcool dans la dissolution du sel neutre, qui devient d'abord laiteuse, et dépose ensuite un liquide oléagineux, lequel est une dissolution concentrée du sel basique. Ce sel est déliquescent, prend une texture cristalline-rayonnée lorsqu'on le fait sécher à une douce chaleur, mais s'humecte de nouveau à l'air.

3° *Bisulfarséniate potassique.* Il reste en dissolution dans l'alcool, quand on prépare le précédent. On ne le connaît point sous forme solide; car, lorsqu'on l'évapore, il subit le genre de décomposition dont j'ai parlé dans le volume précédent (pag. 440).

4° *Sulfarséniate potassique sursaturé.* On l'obtient en précipitant le sulfarséniate neutre par l'acide carbonique, ou en décomposant l'oxisel acide par du gaz sulfide hydrique qui précipite le sel sursaturé. C'est une poudre jaune, qui, bien lavée, se compose de 97,1 parties de sulfide arsenique et 2,9 de sulfure potassique.

Sulfarsénite potassique. Ce sel prend naissance quand on dissout du sulfide arsénieux dans du sulfhydrate potassique, à la température ordinaire de l'air, jusqu'à ce que tout le sulfide hydrique soit dégagé. La dissolution

contient du bisulfarsénite potassique. Elle se trouble par l'évaporation, même à la température ordinaire, et dépose une poudre brune, qui est de l'hyposulfarsénite potassique. On ne peut donc point obtenir le bisulfarsénite à l'état solide, en ayant recours à l'évaporation. Mais si l'on fait fondre du sulfarséniate potassique neutre dans un appareil distillatoire, il se dégage du soufre, et il reste du sulfarsénite neutre, sous forme d'une masse fondue, de couleur foncée, qui devient jaune après le refroidissement. En dissolvant cette masse dans l'eau, elle éprouve le même genre de décomposition que quand on cherche à évaporer la dissolution du sel, et se convertit, avec précipitation d'une poudre brune, en sous-sulfarséniate potassique. Si l'on mêle une dissolution aqueuse de ce sel avec de l'alcool, il se précipite, dans le premier moment, un sel blanc, qui est un sulfarsénite sesquipotassique, et se rassemble au fond de la liqueur, sous forme d'un sirop, qui devient en peu de temps d'un brun foncé et dépose du soussulfure d'arsenic. Quand on fait fondre, dans une cornue, du carbonate potassique avec un excès de sulfide arsénieux, à une chaleur suffisante pour chasser l'excédant du sulfide, on obtient un sursulfarsénite potassique, qui est décomposé par l'eau, laquelle dissout du bisulfarsénite, et laisse un sel contenant un plus grand excès encore de sulfide arsénieux.

Hyposulfarsénite potassique. Quand on fait bouillir du sulfide arsénieux avec une dissolution un peu concentrée de carbonate potassique, et qu'on filtre la liqueur encore bouillante, il passe un liquide incolore, qui, après le refroidissement, et dans l'espace de douze heures, dépose, en grande quantité, une matière parfaitement semblable à du kermès minéral. Cette substance est l'hyposulfarsénite potassique. Par elle-même, elle est soluble dans l'eau, tant que celle-ci ne contient point de sulfarséniate potassique. C'est pourquoi on la rassemble sur un filtre, et, après que le liquide s'est écoulé, on la lave à plusieurs reprises, avec une très-petite quan-

tité d'eau. Elle ne tarde pas à se gonfler, devient gélatineuse, et donne une teinte fauve au liquide qui filtre. Mais le sel se précipite de nouveau lorsqu'on reçoit cette eau de lavage dans la liqueur qui a déja traversé le filre; on verse alors une nouvelle quantité d'eau sur le sel. La dissolution qui passe est, en masse, d'un beau rouge foncé. Lorsqu'on l'évapore, elle se prend en gelée avant de se dessécher, effet qui tient probablement à du sulfarséniate qu'elle renferme, et qui enlève à l'hypo-Elle sulfarsénite l'eau dans laquelle il est dissous. finit par se dessécher en une masse rouge et translucide. Cette dissolution contient un soussel. Sur le filtre reste une poudre d'un brun foncé, tout-à-fait insoluble dans l'eau, qui est du *bihyposulfarsénite potassique.* Quand on chauffe cette poudre, elle entre aisément en fusion, ne donne aucun produit volatil, et laisse une masse translucide, d'un rouge foncé, insoluble dans l'eau. La potasse caustique la dissout avec les mêmes phénomènes que le sulfide hyparsénieux.

Sulfomolybdate potassique. Voici quel est le meilleur procédé à suivre pour se procurer ce sel. On mêle du carbonate potassique avec un peu plus de soufre qu'il n'en faut pour donner naissance au persulfure de potassium, et avec un peu de charbon en poudre, afin de décomposer le sulfate potassique qui se forme en même temps; on ajoute à ce mélange un grand excès de sulfure molybdique naturel, réduit en poudre, puis on met le tout dans un creuset de Hesse, en le couvrant avec de la poudre de charbon, et on le chauffe d'abord assez doucement pour qu'il se produise un sursulfure de potassium, ce qui n'exige pas la chaleur rouge. Lorsqu'on ne voit plus brûler de soufre sur la jointure du couvercle et du creuset, on pousse la chaleur jusqu'au rouge, et on soutient cette température, tant que l'air qui s'élève du fourneau sent l'acide sulfureux. L'excès de soufre produit du sulfide molybdique, qui chasse le soufre excédant du sursulfure, d'où résulte l'odeur d'acide sulfureux que répand le creuset en ignition. On élève

ensuite la température jusqu'au rouge blanc, et l'on continue ainsi pendant trois heures. La masse refroidie est noire, poreuse et non fondue; elle s'échauffe légèrement avec l'eau, et donne une dissolution d'un rouge foncé, qui est tout-à-fait opaque. On l'évapore à + 40 degrés dans un verre cylindrique, et l'on met sur du papier gris les cristaux d'un rouge foncé qui s'y forment. Lorsque le papier a absorbé l'eau-mère, ces cristaux, vus par réflexion, offrent un éclat métallique du plus beau vert, tout-à-fait semblable à celui des ailes de plusieurs insectes du genre lytta. Ils représentent des prismes à quatre ou huit pans, terminés par des sommets diëdres, dont les facettes presque triangulaires ressemblent, au premier coup-d'œil, à un amas d'octaëdres. La dissolution de ces cristaux dans l'eau a une belle couleur rouge, semblable à celle d'une dissolution très-concentrée de bichromate potassique. Lorsqu'elle a été saturée à chaud, le sel cristallise, par le refroidissement, en petits prismes quadrilatères, à arêtes tronquées transversalement, qui sont d'un beau vert et doués de l'éclat métallique à la lumière réfléchie, et d'un beau rouge de rubis, vus par transparence. La cassure de ce sel cristallisé est vitreuse, inégale au toucher et réfléchit une lumière verte aussi belle que celle des faces. Ce sel est probablement un des plus beaux que la chimie puisse produire, sous le rapport de la richesse et du jeu des couleurs. Il donne une poudre d'un beau rouge foncé, qui se tasse sous le pilon, et devient ainsi brillante et verte. Il ne contient point d'eau de cristallisation. Lorsqu'on verse sa dissolution dans de l'alcool, il se précipite sous forme d'une poudre d'un rouge de cinabre, et la liqueur donne des paillettes cristallines de même couleur, qui, retirées du liquide et séchées, acquièrent une teinte verte et du brillant métallique. La dissolution, mêlée d''alcool, est d'un beau rouge, et quand on l'évapore, elle donne, mais en petite quantité, des cristaux d'un sel parfaitement semblable à celui qui s'est précipité.

Si l'on mêle une dissolution de sulfomolybdate potassique qui ne soit pas trop étendue, avec une quantité d'acide fort inférieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer ce sel, elle change de couleur et devient plus foncée, sans qu'il s'en précipite rien. Abandonnée à l'évaporation spontanée, elle commence par se prendre en gelée, puis elle se dessèche en une masse brillante, d'un gris-noirâtre. Ce phénomène tient à la formation d'un *bisulfomolybdate*, que l'on obtient à l'état d'isolement en mêlant la dissolution du sulfomolybdate neutre avec de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'elle rougisse le papier de tournesol. Cet acide ne décompose pas, lorsqu'il est étendu d'eau, le bisulfomolybdate; mais l'acétate potassique prend, dans la dissolution, la place de la plus grande partie de ce sel. C'est une poudre d'un jaune foncé, tirant sur le brun, qui, quand on la lave, se dissout peu à peu, en communiquant une teinte jaune à l'eau. Desséchée, elle est noire, mais douée d'un brillant métallique à reflet grisâtre. L'eau bouillante la dissout complètement; la dissolution est d'un jaune foncé, et laisse, quand on l'évapore, une masse fendillée, qui forme une poudre grossière, brillante, d'un gris-noirâtre.

Si l'on chauffe des cristaux de sulfomolybdate potassique dans une atmosphère qui ne contienne point d'oxigène, par exemple, dans du gaz hydrogène, le sel devient gris, sans qu'il se forme un sublimé ou qu'il se dégage un gaz. Si ensuite on le fait dissoudre dans l'eau, il reste du sulfure molybdique gris, et la portion dissoute a une très-belle couleur orange. Mais la décomposition n'est qu'incomplète. La liqueur, soumise à l'évaporation, donne de beaux cristaux qui sont d'un rouge rubis, vus par transparence, et verts, par réflexion; ils consistent en sulfomolybdate neutre, autour duquel se forme une efflorescence saline jaune, qui ne tarde pas à devenir toute blanche.

Si l'on mêle ensemble des dissolutions de parties égales de nitrate et de sulfomolybdate potassiques, et qu'on les

livre à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux verts et doués de l'éclat métallique, qui ressemblent beaucoup au sulfomolybdate, mais qui sont un sel double, composé des deux sels employés pour le produire, et qui, lorsqu'on les chauffe, brûlent comme de la poudre à tirer.

Hypersulfomolybdate potassique. Dans une de mes expériences j'ai obtenu ce sel cristallisé. Une dissolution un peu étendue de molybdate potassique, contenant beaucoup de bimolybdate, avait été décomposée par le gaz sulfide hydrique, et la liqueur concentrée par la distillation. Quand l'ébullition fut entravée par la grande quantité de précipité qui s'était formé, on laissa refroidir la liqueur; des grains cristallins, pesans et d'un rouge de rubis, parurent alors dans le précipité. Ces grains sont très-petits. En les examinant au microscope, on voit que ce sont des paillettes rectangulaires et transparentes, rouge de rubis, marquées de stries très-serrées et transversales sur leur face la plus longue. A la température ordinaire, ils sont absolument insolubles dans l'eau, l'acide hydrochlorique et la potasse caustique; mais, avec le secours de l'ébullition, ils se dissolvent dans l'eau, et produisent ainsi une liqueur d'un beau rouge, de laquelle l'hypersulfide molybdique est précipité par l'acide hydrochlorique. Au rouge naissant, ils donnent, en décrépitant un peu, de l'eau et de légères traces de soufre et de sulfide hydrique; après quoi ils deviennent d'un gris brillant. L'eau n'en extrait alors que du quadrisulfure de potassium, qui est précipité en blanc par l'acide hydrochlorique. La portion non dissoute est du sulfure molybdique, qui a conservé la forme des paillettes cristallines.

Lorsqu'on étend d'eau une dissolution de sulfomolybdate potassique avec excès de sulfide molybdique, et qu'on l'expose ensuite à une température de + 60 à + 80 degrés, la liqueur, qui est d'un brun foncé, est tout-à-fait troublée par une matière pulvérulente, plus claire, qui peu à peu gagne le fond du vase. Cette matière est

la même combinaison, formée par l'action de l'air, et, par conséquent, sans précipitation simultanée de sulfure molybdique. Reçue sur un filtre, et séchée, elle offre une masse cohérente, fauve, qui consiste en une agglomération de petits points cristallins à éclat soyeux. Ce sel est dissous avec une difficulté extrême par l'eau froide, à laquelle il communique une couleur jaune-pâle; mais il se dissout dans ce liquide à + 80 degrés, et le colore en rouge. La liqueur ne dépose rien par le refroidissement. Elle donne, quand on l'évapore, une masse rouge, transparente, nullement cristalline, que l'eau froide ne dissout point, même après plusieurs jours de contact avec elle, qui se ramollit seulement et se détache du verre par suite de cette immersion, mais qui se dissout de suite lorsqu'on chauffe l'eau.

On obtient également le sel sous cette forme de poussière cristalline, en versant du sulfydrate potassique sur de l'hypersulfide molybdique encore humide: au premier abord, une certaine quantité de sulfide semble être dissoute, mais elle ne tarde pas à se déposer en même temps que la masse se réduit peu à peu en une poudre orangée, et que la liqueur devient presque incolore. Si l'hypersulfide molybdique contenait en mélange du sulfide molybdique, celui-ci se dissoudrait en rouge, et resterait dans la dissolution, ce qui donne un moyen facile de séparer ces deux degrés de sulfuration. S'il restait un peu d'hypersulfomolybdate dans la dissolution, ce qui arrive particulièrement lorsque celle-ci est étendue, ce corps se déposerait par l'effet de la concentration à une douce chaleur.

J'ai déjà parlé (pag. 482 du volume précédent) de la préparation de ce sel par l'ébullition, dans un appareil distillatoire, le lavage du précipité avec de l'eau froide, et sa dissolution dans l'eau bouillante; la liqueur évaporée donne le sel sous forme d'une masse extractive, rouge et transparente.

La dissolution qui, lorsque l'ébullition est achevée, passe au travers du filtre sur lequel on a rassemblé l'hy-

persulfomolybdate précipité, est transparente et d'une très-belle couleur orange. Elle contient alors, outre une certaine quantité de sulfomolybdate non décomposé, les nouvelles combinaisons qui se sont produites pendant l'ébullition, savoir de l'hypersulfomolybdate, de l'hyposulfite et du molybdate potassiques. Par l'évaporation, elle donne un sirop orange qui, desséché à l'aide de la chaleur, se réduit en une masse d'un rouge de cinabre; abandonnée au repos à l'air libre, cette masse offre un amas de particules salines, qui paraît tout rouge à l'œil nu, mais où le microscope fait découvrir des cristaux incolores, jaunes et rouges, mêlés ensemble. Ce sel contient à peine plus d'un tiers de la quantité de molybdène qui, avant l'ébullition se trouvait combiné avec la base.

Sulfotungstate potassique. La meilleure manière de l'obtenir consiste à décomposer une dissolution saturée de tungstate potassique neutre par le gaz sulfide hydrique. On abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution, qui a une belle couleur orange, et cristallise en prismes quadrilatères plats, d'un rouge pâle. Ce sel ne contient point d'eau de cristallisation. On peut, à l'abri de l'air, le fondre sans qu'il se décompose. La masse fondue est d'un brun foncé, et orange, après le refroidissement; elle se dissout dans l'eau, sans laisser de résidu. Le sulfotungstate potassique est très-peu soluble dans l'alcool, à l'aide duquel on peut le précipiter de sa dissolution aqueuse, d'où cependant, il ne se dépose qu'au bout de quelque temps en petits prismes déliés et d'un rouge de cinabre.

Le *bisulfotungstate potassique* s'obtient en mêlant le sel neutre avec un acide. Sa dissolution est d'un brun foncé, et donne, par l'évaporation, une masse non cristalline.

Le *sulfotungstate* et l'*oxitungstate potassiques* produisent ensemble un sel double, que l'on obtient, lorsque dans la préparation du sel précédent, on ne décompose pas tout l'oxisel; on peut se procurer le même sel

en faisant chauffer, dans des vaisseaux clos, un mélange intime de tungstate potassique et de soufre. Ce sel est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune pur. La dissolution cristallise, par l'évaporation spontanée, en tables rectangulaires, d'une couleur citrine pure. Il contient 4,5 pour cent d'eau de cristallisation, qui se dégage quand on le chauffe. Il ne subit aucune altération lorsqu'on le fait fondre à l'abri du contact de l'air. L'alcool ne le précipite pas de sa dissolution aqueuse, qui elle-même ne précipite pas les sels manganeux, comme fait celle du sulfotungstate simple. Le potassium et le tungstène y sont en même proportion que dans le sel simple. La présence de l'oxigène dans ce sel n'est point susceptible de démonstration; mais on l'infère de la différence qui existe entre ses propriétés et celles du sel précédent, ainsi que de ce que sa composition s'accorde parfaitement avec cette hypothèse. En admettant celle-ci, il est composé de telle manière, qu'une moitié des métaux forme un sulfosel, et l'autre un oxisel, et que l'eau contient deux fois autant d'oxigène que la potasse.

De l'union du *sulfotungstate* et du *nitrate potassiques* résulte un sel double fort remarquable, qu'on obtient en dissolvant ensemble deux parties du sulfosel et une de l'oxisel, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Le sel donne de gros cristaux transparens, d'un rouge rubis, dont la forme est un peu compliquée. Il ne contient point d'eau de cristallisation, et il est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite, à l'état cristallin, de sa dissolution aqueuse. Quand on le chauffe, il détone comme la poudre à tirer, et donne un résidu gris duquel l'eau extrait le sel double précédent, en laissant du sulfure tungstique gris.

La dissolution de ce sel n'est point précipitée par un grand nombre de dissolutions qui précipitent le sulfotungstate simple; et lorsque la décompositiona lieu, il ne se produit pas de sel double en sorte que nul

autre sulfotungstate n'a pu être combiné avec le nitrate de sa base. La dissolution de ce sel, mêlée avec un acide, dégage du gaz sulfide hydrique et donne un précipité de sulfide tungstique; et c'est seulement lorsqu'on traite le sel sec par un acide concentré, qu'il fournit de l'oxide nitrique. Le potassium y est partagé également entre le sulfosel et l'oxisel.

Sulfantimoniate potassique. On l'obtient en mêlant exactement ensemble deux parties de carbonate potassique, quatre de sulfure antimonique et une de soufre, et faisant fondre le mélange. La masse se décompose quand on la traite par l'eau; celle-ci dissout un soussel qui, par une douce évaporation de la liqueur, cristallise en gros tétraëdres incolores. Ces cristaux jaunissent à l'air.

Sulfantimonite potassique. Hyposulfantimonite potassique. Ils se comportent à peu près de même que le sel précédent. L'hyposulfantimonite s'obtient dans la préparation du kermès par la voie sèche. Le soussel qui reste en dissolution après que le kermès s'est déposé, donne, par l'évaporation dans le vide sur du carbonate potassique, des cristaux incolores et irréguliers, qui tombent promptement en déliquescence à l'air.

Sulfotellurate potassique. On ne peut l'obtenir neutre que par la voie sèche. La meilleure manière de se procurer le soussel, qui est soluble dans l'eau, consiste à décomposer l'oxitellurate potassique par le sulfide hydrique. La dissolution, évaporée dans le vide, cristallise en prismes à quatre pans, d'un jaune pâle, qui sont du *sulfotellurate tripotassique.* Une dissolution très-concentrée de ce sel peut être évaporée, au contact de l'air, même à une température de + 40 degrés, et cristallise mieux par l'évaporation que par le refroidissement. Le sel tombe en déliquescence à l'air humide, puis se décompose de suite. Il est très-peu fusible, paraît noir pendant la fusion, prend une couleur orange après le refroidissement, et se dissout sans résidu dans l'eau, qu'il colore en jaune.

II. *Sels de sodium.*

Les sels de sodium ont beaucoup de ressemblance avec ceux de potassium, relativement à la saveur et au manque de couleur, et parfois aussi sous le rapport de la forme cristalline. Ils contiennent, la plupart du temps, une grande quantité d'eau de cristallisation, et beaucoup d'entre eux sont efflorescens. On ne possède aucun signe caractéristique qui puisse faire reconnaître la présence du sodium dans un sel; mais on conclut que c'est lui qui s'y trouve, quand les réactifs n'indiquent point la présence de la potasse, de l'ammoniaque ou de la lithine, et que la dissolution du sel n'est pas précipitée par le carbonate potassique. Pour se convaincre pleinement de la présence de la soude, il faut la séparer de l'acide auquel elle est unie, puis la combiner avec l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, ou tout autre acide avec lequel elle forme des sels bien caractérisés.

A. *Sels haloïdes de sodium.*

Chlorure sodique (muriate de soude, sel marin). Il est plus répandu dans la nature qu'aucun autre sel soluble. On le trouve, tantôt sous forme solide, constituant des bancs entiers, tantôt en dissolution dans les sources, les fontaines et les eaux de l'Océan. Toutes nos eaux de sources contiennent une plus ou moins grande quantité de sel marin. Quand on ne le rencontre pas à l'état solide et sec, il faut le retirer de ses dissolutions par l'évaporation. Cette opération s'exécute sur les eaux de la mer, dans le midi de l'Europe surtout, et principalement sur les côtes de la Méditerranée, dont les eaux sont plus salées que celles de l'Océan. Elle exige seulement que l'on retienne l'eau de la mer entre des espèces de digues, et qu'on la laisse évaporer lentement au soleil. En Allemagne, et dans d'autres contrées, où l'on retire le sel des eaux de puits, appelées

salines, l'évaporation se fait à l'aide du feu. Cependant, afin d'épargner le combustible, on commence par concentrer l'eau à l'air libre, dans des bâtimens appelés *de graduation*. Ce sont des édifices élevés, dont les quatre côtés sont garnis de fagots de petits rameaux, sur lesquels on fait peu à peu descendre le liquide. L'eau de la saline est répandue ainsi sur la plus grande surface possible, et s'évapore avec beaucoup de rapidité. Lorsqu'on trouve, après l'avoir fait tomber plusieurs fois du haut du bâtiment, qu'elle a acquis un certain degré de concentration, on la fait bouillir dans des chaudières en fer jusqu'à ce que le sel cristallise.

Le sel obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés n'est pas pur, mais contient du chlorure calcique, et surtout du chlorure magnésique, auxquels il doit la propriété de s'humecter à l'air. Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, il faut le dissoudre dans de l'eau, et y verser du carbonate sodique en dissolution bouillante, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; après quoi on filtre la liqueur, et on l'évapore, afin qu'elle cristallise. Cependant le sel est presque toujours assez pur pour les besoins de l'économie domestique; et, quand on le destine à servir sur la table, on le purifie par la calcination, qui décompose le chlorure magnésique, et détruit le principe colorant. On le fait ensuite dissoudre dans l'eau et cristalliser.

Le sel marin cristallise en cubes, dont les faces latérales présentent souvent des espèces d'escaliers creusés vers le centre du cube. Il est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Il exige de la première $2\frac{14}{17}$, et de la seconde $2\frac{13}{17}$ pour se dissoudre; en sorte qu'il ne cristallise pas par le refroidissement, mais seulement par une évaporation suivie. D'après les expériences de Gay-Lussac, 100 parties d'eau en dissolvent 36 de sel marin à + 14 degrés, 37 à + 60 degrés, et 40,38 à + 109°7, point d'ébullition de la dissolution saturée. A zéro, l'eau en dissout un peu plus qu'à + 14 degrés. Fuchs prétend que les nombres qui

viennent d'être indiqués se rapportent à un sel marin mêlé d'un peu de chlorure magnésique; d'après ses expériences, le sel parfaitement pur est également soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et une partie n'en exige que 2,7 d'eau pour se dissoudre, ou, en d'autres termes, 100 parties d'eau en dissolvent 37 de sel marin, c'est-à-dire que la dissolution saturée renferme 0,27 de son poids de sel; l'eau de la dissolution contient exactement dix-huit fois autant d'oxigène qu'il en faudrait au sodium pour se convertir en soude. Quand on expose une dissolution saturée de sel marin à un froid de — 10 à — 15 degrés, le sel cristallise en tables hexagones, qui ont deux côtés plus larges que les autres. Alors il contient, d'après Fuchs, une quantité d'eau de cristallisation, égale à 61,69 pour cent de son poids; mais d'après Mitscherlich, la proportion d'eau ne s'élève qu'à 38,02. Dans le premier cas l'oxigène de l'eau de cristallisation est à celui qu'exige le sodium pour se convertir en soude comme 6 : 1, et dans le dernier comme 4 : 1. Si l'on recueille les cristaux sur du papier gris, ils ne subissent aucune altération à cette température; mais pour peu que la température s'élève, ils s'altèrent et se mouillent, le papier absorbe l'humidité, et il reste un squelette salin, qui conserve encore les contours extérieurs, mais dans lequel la loupe fait apercevoir un agrégat de petits cubes, qui se séparent au moindre contact. Le sel marin est très-soluble dans l'esprit de vin, mais il l'est fort peu dans l'alcool anhydre. Le sel cubique ne contient pas d'eau de cristallisation. Jeté sur des charbons ardens, il décrépite, à cause de l'eau interposée entre ses molécules. Celui qu'on tire du sein de la terre ne contient point d'eau de décrépitation, et ne pétille point. Le sel marin n'entre en fusion qu'à une température élevée, et à une plus forte chaleur encore il se volatilise. Quand on le mêle avec de la silice ou de l'argile ferrifère, la soude se fond avec la silice ou l'argile, et le chlore se volatilise avec le fer. C'est là-dessus que se fonde l'art de vernir la poterie : on jette du sel marin dans le four, où la chaleur le réduit en vapeur,

laquelle est condensée par la poterie, dont la surface se vitrifie, tandis qu'il se volatilise de l'acide hydrochlorique et du chlorure de fer.

Bromure sodique. On l'obtient de la même manière que le bromure potassique; il ressemble au sel marin. Quand on le fait cristalliser à une température supérieure à celle de + 30 degrés, il donne des cristaux cubiques anhydres, mais au-dessous de cette température il donne des tables hexagones, qui contiennent, d'après Mitscherlich, 26,37 pour cent d'eau, dont l'oxigène est quadruple de celui qui serait nécessaire pour oxider le sodium.

Iodure sodique. On le trouve dans l'eau-mère, qui reste après la préparation de la soude de varec, mais on ne peut l'obtenir pur que par la dissolution de l'iode dans la soude caustique, en procédant d'ailleurs comme dans la préparation de l'iodure potassique. Les cristaux sont des tables hexagones et contiennent 20,23 pour cent d'eau, ce qui ne les empêche pas de tomber en déliquescence à l'air. Au-dessus de + 50 degrés il cristallise en cubes. Soumis à l'action de la chaleur le sel anhydre entre aisément en fusion; mais alors il perd un peu d'iode, acquiert une saveur alcaline, et réagit à la manière des alcalis. A la chaleur rouge, il est volatil, mais beaucoup moins que l'iodure potassique; 100 parties d'eau à + 14 degrés en dissolvent 173 de ce sel. Il est soluble dans l'alcool.

Fluorure sodique. 1° *Fluorure neutre* (fluate de soude). On obtient très-facilement ce sel, non-seulement en neutralisant l'acide hydrofluorique pur par la soude, mais encore en mêlant 10 parties de fluorure silico-sodique avec 11,2 de carbonate sodique anhydre et assez d'eau pour réduire le tout en une bouillie peu épaisse. On fait bouillir ensuite le mélange, qui dégage du gaz acide carbonique, et se prend en une masse solide. On laisse refroidir celle-ci, on la pulvérise, et on la fait bouillir avec une plus grande quantité d'eau, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Si l'on mettait plus d'eau pour opérer la décomposition,

on obtiendrait l'acide silicique sous forme de gelée, état dans lequel il se dissout en grande quantité pendant le lavage, et altère la pureté du sel. On filtre la liqueur et on l'évapore. Par une lente évaporation, la dissolution donne des cristaux cubiques réguliers, qui se déposent au fond du vase; et, si la concentration a lieu d'une manière plus rapide, il forme une croûte à la surface de la liqueur. Pendant la cristallisation par une lente évaporation, le sel produit ce phénomène de scintillation dont j'ai parlé à l'occasion du sulfate potassique. L'évaporation doit avoir lieu dans des vaisseaux métalliques, parce que ce sel, comme le sel potassique, attaque le verre. A un certain degré de concentration, la liqueur prend une teinte opaline; on l'évapore alors jusqu'à siccité, on expose le résidu à une légère chaleur rouge, afin de rendre insoluble l'acide silicique qui peut s'y trouver, on le redissout dans l'eau, et on fait de nouveau cristalliser le sel. Le fluorure sodique cristallise toujours en cubes, quand il est pur, et en octaëdres, lorsque la dissolution contient du carbonate sodique. Si le sel a été produit par la calcination du fluorure silico-sodique, il donne, après la dissolution et l'évaporation, des cristaux rhomboëdriques, opalins, qui deviennent cubiques quand on les fait cristalliser de nouveau. Ce sel est très-peu fusible, et se liquéfiie moins facilement que le verre. Il n'est pas plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, en sorte que sa dissolution bouillante ne dépose rien par le refroidissement; 100 parties d'eau en dissolvent 4 de fluorure sodique, c'est-à-dire qu'une partie de sel en exige 25 d'eau pour se dissoudre. Cependant on ne peut obtenir la dissolution à ce degré de concentration, qu'en l'évaporant jusqu'au point de cristallisation. Quand elle a été évaporée jusqu'à pellicule, elle contient une partie de sel sur 23 d'eau. Ce fluorure se dissout avec une telle lenteur, que quand on ne le réduit pas en poudre extrêmement fine, il est difficile de l'obtenir dissous. L'alcool ne dissout que des traces de ce sel. Le fluorure sodique dissout, par la fusion, de l'acide silicique, avec

lequel il est plus fusible que seul; mais cet acide ne le décompose pas, et les deux corps peuvent être ensuite séparés l'un de l'autre par le moyen de l'eau.

2° *Fluorure sodique acide* (fluate acide de soude). On obtient ce sel en sursaturant d'acide hydrofluorique le fluorure neutre. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout bien mieux dans l'eau bouillante, en sorte que sa dissolution saturée bouillante, dépose, par le refroidissement, la plus grande partie du sel qu'elle contenait, et qui prend la forme de très-petits cristaux. Par l'évaporation lente et spontanée, le sel donne des cristaux rhomboëdriques plus réguliers. Chauffés, ces cristaux abandonnent de l'acide hydrofluorique, et deviennent d'un blanc laiteux, mais sans perdre leur forme. Ils ne contiennent point d'eau, et laissent 68,1 pour cent de leur poids de fluorure sodique. Si on les mêle et qu'on les chauffe avec de l'oxide plombique, on obtient une quantité d'eau égale à 14,4 pour cent de leur poids; elle est produite par l'hydrogène de l'acide et l'oxigène de l'oxide plombique.

Fluorure borico-sodique (fluoborate de soude). La meilleure manière de l'obtenir consiste à combiner le fluorure sodique avec de l'acide hydrofluoborique. Il donne, par le refroidissement de la liqueur, des cristaux transparens, qui affectent la forme de gros prismes rectangulaires à sommets tronqués transversalement. Sa saveur est faible, amère et légèrement acidule; il rougit fortement le papier de tournesol. Il ne contient point d'eau de cristallisation, est très-soluble dans l'eau, et se dissout en petite quantité dans l'alcool. Il entre en fusion au-dessous de la chaleur rouge, et les cristaux conservent leur transparence jusqu'au moment où ils fondent. Il est difficile de le décomposer par la calcination, et il faut pour cela un feu très-intense et soutenu.

Fluorure silicico-sodique (fluosilicate de soude). On le prépare comme le sel potassique, auquel il ressemble par son aspect. Du reste, il se présente sous forme de grains plus gros, se dépose plus facilement, et ne réfléchit pas les couleurs de l'arc-en-ciel; mais,

tant qu'il est humide, il parait gélatineux, et se transforme par la dessiccation en une poudre farineuse très-fine. Il est plus soluble que le sel potassique, et beaucoup plus dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; mais sa solubilité n'est pas augmentée par un excès d'acide. Si l'on évapore une dissolution qui a été saturée au point d'ébullition, on obtient de petits cristaux brillans, qui, vus au microscope, présentent la forme de prismes hexaëdres terminés par des surfaces planes. Il ne renferme point d'eau de cristallisation, entre en fusion au-dessous du rouge, abandonne le fluoride silicique plus facilement que le sel potassique, et redevient solide à mesure que le fluoride se dégage.

Fluorure titanico-sodique. Il est très-soluble dans l'eau, cristallise difficilement, et forme la plupart du temps une croûte saline irrégulière.

Fluorure tantalico-sodique. Il ressemble au précédent. Par l'ébullition, il se décompose, et abandonne une poudre blanche.

Oxifluorure molybdico-sodique. Oxifluorure tungstico-sodique. Ils sont très-solubles dans l'eau, et difficiles à obtenir en cristaux réguliers.

Cyanure sodique. On le prépare de la même manière que le cyanure potassique, dont il partage les propriétés. Il est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et très-difficile à obtenir en cristaux réguliers, parce que la liqueur évaporée se prend ordinairement en masse.

Sulfocyanure sodique. On l'obtient par le même procédé que le sel potassique. Sa dissolution concentrée et chaude donne, par le refroidissement, des cristaux rhomboëdriques, qui s'humectent à l'air.

B. *Oxisels de sodium.*

Sulfate sodique. 1° *Sulfate neutre* (sel admirable de Glauber). Ce sel est très-répandu dans la nature. On l'obtient aussi, comme produit accessoire, dans plusieurs opérations techniques. Il peut exister sous forme cristalline avec ou sans eau combinée. Une dissolution

saturée de sulfate sodique, étant exposée à une température de + 33 à + 40 degrés, et abandonnée à elle-même, donne peu à peu de très-gros cristaux, qui ne contiennent point d'eau. Mais si la température est inférieure à + 33 degrés, le sel cristallise sous une autre forme, et avec de l'eau de cristallisation. Ses cristaux sont transparens, et acquièrent parfois un volume extraordinaire. Sa saveur, d'abord fraîche, finit par devenir amère. Il s'effleurit à l'air, et s'y convertit en une poudre blanche en perdant 55,76 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui de la soude dans la proportion de 10 : 1. Si l'on verse sur cette poudre une quantité d'eau équivalente précisément à celle qu'elle a abandonnée, elle se prend, au bout de quelque temps, en une masse saline. Ce sel fond aisément dans son eau de cristallisation; mais quand il est effleuri, il exige une chaleur très-considérable pour entrer en fusion. 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 12, à + 18 degrés 48, à + 25 degrés 100, à + 32 degrés 270, à + 33 degrés 322. Si l'on fait chauffer davantage une dissolution saturée à cette dernière température, la faculté dissolvante de l'eau diminue, et le sel se dépose, de manière qu'à + 50 degrés 100 parties d'eau n'en contiennent plus que 262 de sulfate. Quand, à partir de 33 degrés, on chauffe avec beaucoup de lenteur, la liqueur donne des cristaux de sel anhydre. Le sulfate sodique est insoluble dans l'alcool; à l'état effleuri, il dépouille ce liquide de l'eau qui s'y trouve mêlée, de manière qu'on peut s'en servir pour le concentrer jusqu'à un certain degré.

Lorsqu'on dissout le sulfate sodique dans un poids égal au sien d'eau bouillante, en se servant pour cela d'une bouteille de Florence qu'on bouche et qu'on laisse refroidir après que l'air en a été chassé par les vapeurs aqueuses, le sel ne cristallise point; mais si l'on ouvre la bouteille, et qu'on y laisse pénétrer l'air, il cristallise en peu d'instans. Cette circonstance a fait présumer que les sels cristallisaient plus facilement sous la pression de l'air; mais Gay-Lussac a prouvé que

la pression atmosphérique n'exerce aucune influence à cet égard, puisqu'il suffit qu'on fasse arriver dans la bouteille la plus petite bulle d'air, pour déterminer la cristallisation; d'ailleurs ce sel et le séléniate sodique sont les seuls qui offrent ce phénomène. Si, au lieu de boucher la bouteille, on verse sur la dissolution, pendant qu'elle bout, une couche d'huile de térébenthine, qui s'oppose à l'accès de l'air, il ne se forme point de cristaux; mais dès qu'on introduit dans la liqueur un corps étranger solide, par exemple, un tube de verre, la cristallisation commence sur-le-champ comme par enchantement.

Depuis que l'on a commencé à faire un fréquent emploi du sel de Glauber pour la fabrication du carbonate sodique, de même que pour celle du verre, la préparation de ce sel en grand est devenue un objet d'industrie. En France, on se procure du sulfate sodique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique, et la plupart du temps on ne recueille pas l'acide hydrochlorique qui se dégage. A Fahlun, on tire ce sel de l'eau des mines et de l'eau-mère qu'on obtient dans la fabrication du vitriol de fer; on mêle ces liquides, en proportion juste, avec du sel marin, on les évapore à siccité, et on fait rougir le résidu. L'eau des mines tient en dissolution plusieurs sulfates métalliques, principalement du sulfate de fer, qui décomposent le sel marin, à l'aide de la chaleur rouge, et le font passer à l'état de sulfate sodique, tandis qu'ils se trouvent convertis en chlorures; une partie de ceux-ci se volatilise, une autre partie abandonne le chlore, et absorbe de l'oxigène de l'air. On dissout dans l'eau bouillante la masse saline calcinée, et on la fait cristalliser, après quoi on chasse l'eau de cristallisation par la chaleur. On a aussi proposé de griller ensemble de la pyrite de fer, du charbon pulvérisé et du sel marin, pour obtenir ainsi du sel de Glauber; mais je ne sache pas que ce procédé ait donné nulle part des résultats qui aient assuré le succès de l'entreprise.

Le sulfate sodique est assez fréquemment employé en médecine comme purgatif rafraîchissant.

2° *Bisulfate sodique.* On l'obtient en versant 7 parties d'acide sulfurique dont la pesanteur spécifique est de 1,85 sur 10 parties de sulfate neutre anhydre, et faisant fondre le sel à une douce chaleur, en ayant soin d'éviter que la masse ne s'échappe par-dessus les bords du vase. L'ébullition qu'elle éprouve est produite par le dégagement de l'eau contenue dans l'acide sulfurique. On continue à chauffer jusqu'à ce que, arrivé au rouge brun, le sel soit en fusion tranquille; alors on le laisse refroidir. Ce sel est très-soluble dans l'eau. Il se dissout dans le double de son poids d'eau froide, et dans une quantité moins considérable d'eau bouillante. Sa dissolution, saturée au point d'ébullition, donne par le refroidissement des cristaux prismatiques qui contiennent de l'eau, et n'éprouvent aucune altération de la part de l'air. On a prétendu qu'ils s'humectaient à l'air : si le sulfate sodique possède réellement cette propriété, elle appartient à un sel contenant un plus grand excès d'acide que le bisulfate. Ce dernier, dépouillé d'eau, sert à la préparation de l'acide sulfurique anhydre, qui distille quand on expose le sel à la chaleur rouge.

Hyposulfate sodique. On l'obtient en précipitant l'hyposulfate manganeux par un sulfure de sodium, et faisant évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Ce sel cristallise en très-gros prismes droits. Les cristaux prennent surtout un grand volume lorsqu'on introduit quelques cristaux dans la liqueur au moment où on l'abandonne au repos. Il a une saveur très-amère, et n'éprouve aucune altération à l'air. Il lui faut 1,1 partie d'eau bouillante et 2,1 d'eau à + 16 degrés pour se dissoudre. L'alcool ne le dissout pas. Il décrépite légèrement lorsqu'on le chauffe, et contient 15 pour 100 d'eau de cristallisation dont l'oxigène est double de celui de la soude.

Sulfite sodique. On obtient ce sel en saturant du carbonate sodique par de l'acide sulfureux. Si l'on ajoute une assez grande quantité de ce dernier pour que la liqueur rougisse sensiblement le papier de tournesol, et qu'ensuite on l'évapore, il cristallise un sel qui ne

rougit point le papier de tournesol, mais qui, par la conversion de l'acide sulfureux en acide sulfurique, devient du bisulfate sodique. Si l'on ajoute à ce sel autant de soude qu'il en contenait déja, on obtient, après l'évaporation, un autre sel qui affecte la forme de prismes, et dont la composition est telle, que, par l'oxidation à l'air, il est converti en sulfate sodique neutre. Il réagit faiblement à la manière des alcalis, a, comme tous les sulfites, la saveur de l'acide sulfureux, et se dissout dans quatre parties d'eau froide et dans un peu moins de son poids d'eau bouillante. Ce dernier sel peut être considéré comme du sulfite sodique neutre, et le premier comme du bisulfite.

Hyposulfite sodique. On l'obtient de la même manière que l'hyposulfite potassique. Le mode de préparation le plus simple consiste à exposer à l'air une dissolution concentrée de sulfure de sodium qui s'oxide ainsi peu à peu. L'hyposulfite sodique cristallise en prismes tétraèdres, incolores, transparens, qui acquièrent parfois un très-gros volume. Il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Nitrate sodique (nitre cubique). Le procédé au moyen duquel on l'obtient le plus facilement, consiste à précipiter, par du carbonate sodique, les sels terreux, contenus dans l'eau-mère des salpêtriers, et à faire évaporer la liqueur jusqu'au point de cristallisation. Si elle contient un grand excès d'alcali, le sel cristallise très-difficilement. Ce nitrate a une saveur âcre et fraîche. D'après Marx, 100 parties d'eau en dissolvent 63,1 parties à — 6 degrés; 80 parties à 0 degré; 22,7 parties à + 10 degrés; 55 parties à + 16 degrés et 218,5 parties à + 119 degrés. Par conséquent l'eau en dissout à — 6 degrés presque trois fois autant qu'à + 10 degrés. Il attire facilement l'humidité de l'air, de sorte qu'on ne peut pas l'employer à la fabrication de la poudre à tirer. Une poudre préparée avec cinq parties de ce sel, une de soufre et une de charbon, brûle trois fois plus lentement qu'une poudre pareille dans laquelle on a fait entrer du nitre. Elle brûle avec une belle flamme d'un jaune

orangé, ce qui permet de s'en servir dans les feux d'artifice. L'acide se décompose incomplètement lorsqu'on fait rougir le sel, et il se dégage du gaz oxide nitrique, mêlé d'un peu de gaz oxide nitreux.

Suivant Mariano de Rivero ce sel existe, en quantités inépuisables, dans le pays désert d'Atacama au Pérou. Il forme une couche couverte de terre d'alluvion et d'argile, dont l'étendue, dans un sens, est de cinquante lieues, avec une puissance variable. Son prix étant moins élevé que celui du nitre, il pourrait remplacer ce dernier dans diverses circonstances, par exemple dans la fabrication de l'acide sulfurique, de l'eau-forte, du jaune de chrôme, etc.

Nitrite sodique. On l'obtient de la même manière que celui de potasse. Il a été peu étudié.

Les combinaisons de l'oxide nitrique et de l'oxide nitreux avec la soude se comportent absolument de même que celles avec la potasse.

Phosphate sodique. 1° *Phosphate neutre.* Il existe en quantité considérable dans l'urine; mais la meilleure manière de l'obtenir consiste à le fabriquer de toutes pièces, en saturant par l'acide phosphorique la soude. On prend trois parties d'os calcinés, on verse dessus deux parties d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de vingt-quatre parties d'eau, on fait digérer le mélange pendant vingt-quatre heures, en le remuant souvent, on le jette sur un filtre de toile, et on lave bien avec de l'eau le résidu de gypse (sulfate calcique). La liqueur est ensuite soumise à l'évaporation, pendant laquelle se dépose la plus grande partie du gypse qu'elle tenait en dissolution; on la filtre de nouveau, on l'étend d'eau et on la précipite par le carbonate sodique. La liqueur acide, qui contient de l'acide phosphorique, du phosphate calcique et un peu de gypse, est décomposée par le carbonate sodique, de manière qu'il se précipite du phosphate calcique, mêlé avec un peu de carbonate, tandisque le phosphate sodique, accompagné d'une petite quantité de sulfate, reste en dissolution dans la

liqueur. On filtre alors celle-ci, et on l'évapore pour la faire cristalliser.

Ce sel ne cristallise jamais mieux qu'au milieu d'une dissolution contenant un léger excès d'alcali. Il réagit à la manière des alcalis, et contient 61,71 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est à celui de la soude dans la proportion de 12 : 1. Il s'effleurit très-rapidement, se dissout dans quatre parties d'eau froide et dans deux d'eau bouillante; quand on le chauffe, il subit d'abord la fusion aqueuse, et se fond ensuite, à la chaleur rouge, en une perle de verre limpide, qui devient opaque par le refroidissement. On l'emploie en médecine comme laxatif.

Quelques recherches de Clarke sur ce sel ont conduit au résultat suivant, qui était tout-à-fait inattendu. Le phosphate ne contient pas 61,71 pour 100 d'eau, comme il a été dit plus haut, mais 64,15; cependant lorsqu'on le chauffe doucement il n'en perd que 61,67, et conserve le reste, c'est-à-dire 2,48. Ces dernières portions contiennent moitié moins d'oxigène que la soude, et l'on peut les expulser par la calcination. Il ne se dégage alors que de l'eau, mais en examinant le sel, après l'avoir redissous, on trouve qu'il a d'autres propriétés. Le phosphate sodique ordinaire, mêlé avec une dissolution de nitrate argentique, donne un précipité jaune, qui est du phosphate sesquiargentique. Le phosphate calciné, au contraire, en donne un blanc, qui est du phosphate argentique neutre. Le phosphate a donc éprouvé, par la calcination, la même modification que l'acide phosphorique chauffé au rouge. (Voy. pag. 56 du vol. précédent.) Lorsqu'on dissout le sel calciné dans une très-petite quantité d'eau, et qu'on place la liqueur dans un endroit tranquille, il cristallise sous une autre forme, et avec une autre proportion d'eau de cristallisation, qui est de 40,72 pour 100. Dans ce sel, l'oxigène de l'eau est à celui de la soude comme 10 : 1. Il conserve les propriétés du sel calciné, motif pour lequel Clarke lui a donné le nom de *pyrophosphate de soude*.

Si l'on met cristalliser une dissolution de phosphate sodique ordinaire dans un endroit dont la température soit de + 31 degrés, ou un peu au-dessus, les cristaux affectent encore une autre forme et contiennent une autre proportion d'eau de cristallisation, dans laquelle l'oxigène de l'eau est à celui de la soude comme 8 : 1. Ce dernier sel, redissous dans l'eau, donne, par la cristallisation à la température ordinaire, du phosphate sodique commun.

2° *Biphosphate sodique.* On l'obtient en sursaturant d'acide le phosphate neutre, et abandonnant au repos la dissolution très-concentrée, qui finit par donner de gros cristaux de biphosphate. Il contient 25,95 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est quadruple de celui de la base. Mitscherlich a découvert qu'il possède la propriété de cristalliser sous deux formes primitives différentes, sans que la quantité d'eau qu'il contient varie pour cela. Si l'on neutralise exactement par la soude une dissolution d'acide phosphorique, et qu'on évapore celle-ci, il cristallise d'abord du phosphate sodique ordinaire, qui réagit à la manière des alcalis, après quoi l'eau-mère, qui rougit le papier de tournesol, donne des cristaux de biphosphate. Ce dernier est insoluble dans l'alcool, qui en extrait l'acide phosphorique libre, si le sel contient un excès de cet acide.

Le phosphate sodique ne produit pas de soussel, et l'alcool dissout l'hydrate sodique avec lequel il peut être mêlé.

Phosphate potassico-sodique. On l'obtient, d'après Mitscherlich, en neutralisant le biphosphate potassique ou sodique par la soude ou par la potasse, par exemple en versant du carbonate sodique dans une dissolution de biphosphate potassique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Le sel double cristallise, après l'évaporation. Il contient 27,38 parties de phosphate potassique, 22,12 de phosphate sodique et 50,50 d'eau, laquelle renferme 17 fois autant d'oxigène qu'une des bases.

Phosphite sodique C'est un sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre, qu'on obtient difficilement cristallisé, et qui donne des rhomboëdres voisins du cube.

Hypophosphite sodique. Pour l'obtenir, on décompose l'hypophosphite calcique par le carbonate sodique. Évaporée dans le vide, la dissolution de ce sel cristallise en tables nacrées à quatre pans qui sont déliquescentes.

Chlorate sodique. On l'obtient en saturant du carbonate sodique par le chlore; mais il est difficile de le séparer du chlorure sodique qui se forme en même temps que lui. Cependant on se sert pour cela de l'alcool, qui dissout le chlorate un peu mieux que le chlorure. Le meilleur moyen pour l'avoir pur est de neutraliser l'acide chlorique par la soude, ou bien de faire bouillir neuf parties de chlorate potassique avec sept de fluorure silicico-sodique et une suffisante quantité d'eau; la liqueur, qui contient du chlorate sodique, est ensuite évaporée. Le sel cristallise, d'après Mitscherlich, en tétraèdres ou en rhombes très-peu obliques. A une température élevée, il entre facilement en fusion, dégage du gaz oxigène et donne un résidu sensiblement alcalin. Le chlorate sodique se dissout dans trois parties d'eau froide et dans un peu moins d'eau bouillante. L'alcool le dissout aussi avec une grande facilité. On assure qu'il s'humecte dans un air très-humide.

Chlorite sodique. On l'obtient de la même manière que le chlorite potassique ; mais le mode de préparation le plus facile consiste à décomposer le chlorite calcique par le carbonate sodique. Labarraque prescrit de dissoudre 15 parties de carbonate sodique dans 40 d'eau, et de faire passer dans la liqueur tout le chlore que dégage un mélange de 2 parties de suroxide de manganèse, et de 6 d'acide hydrochlorique. Quand on évapore rapidement la dissolution de ce sel, il cristallise en rayons. Sa dissolution étendue est fort employée comme moyen désinfectant.

Bromate sodique. Il cristallise en tétraèdres.

Iodate sodique. On le prépare de la même manière que le sel potassique ; il se dépose en petits grains cristallins, qui ne contiennent point d'eau combinée. Il

fond par l'action de la chaleur, comme du nitre, se décompose, donne du gaz oxigène, mêlé d'un peu d'iode, et laisse un iodure de sodium avec un léger excès de base. Cent parties d'eau à + 14 ¼ degrés en dissolvent 7,3 de ce sel. Il n'est pas soluble dans l'alcool.

Sousiodate sodique. Ce sel s'obtient en traitant le précédent par la soude caustique : il est plus soluble que lui, a une saveur alcaline, et contient beaucoup d'eau de cristallisation; il ne s'altère point à l'air, entre en fusion par la chaleur, et détone légèrement sur les charbons ardens.

Mitscherlich a trouvé qu'en saturant exactement d'iode une dissolution d'hydrate sodique, avec la précaution d'éviter que la liqueur en soit colorée, et abandonnant cette dissolution à l'évaporation spontanée, dans un endroit dont la température soit au-dessous de + 15 degrés, elle donne des prismes à six pans coupés droit au sommet. Ces cristaux paraissent être un sel double d'iodate et d'iodure sodiques : ils se dissolvent dans l'eau froide, mais sont décomposés par l'eau chaude, ainsi que par l'alcool, qui les transforment en iodate et en iodure. Des cristaux d'iodate sodique, qui s'étaient formés à + 5 degrés, se convertirent en sel double, lorsqu'on versa dessus, à une température inférieure à celle de + 15 degrés, une dissolution concentrée d'iodure sodique, et qu'on les abandonna ensuite à eux-mêmes pendant quelque temps. Cette réaction n'a pas lieu au-dessus de + 15 degrés. Ce sel est composé de 37,48 d'iodate, de 28,37 d'iodure sodiques et de 34,15 d'eau de cristallisation; les deux sels contiennent la même quantité d'iode et de sodium, et l'oxigène de l'eau est à celui de la soude comme 20 : 1.

Carbonate sodique. 1° *Bicarbonate sodique.* Pour l'obtenir, on mêle très-exactement 4 parties de carbonate sodique effleuri avec 1 partie du même sel cristallisé, réduit en poudre fine. On expose ce mélange à l'action du gaz acide carbonique, provenant soit d'une masse en fermentation vineuse (voyez pag. 410), soit de la

décomposition du carbonate de chaux par l'acide sulfurique. On enlève ensuite par l'eau froide le carbonate qui n'est pas sursaturé. La saveur du bicarbonate sodique est faiblement alcaline : il ne réagit point à la manière des alcalis sur le papier de curcuma, mais bien sur celui de fernambouc et sur celui de tournesol rougi. Il contient 10,74 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est en quantité égale à celui de la soude. Il est soluble dans treize parties d'eau froide ; l'eau bouillante le décompose avec dégagement de gaz acide carbonique. La même chose arrive quand on évapore doucement la dissolution ; cependant, dans ce dernier cas, il y a toujours une partie du sel qui cristallise en petits grains sans avoir éprouvé d'altération. Il ne subit aucun changement à l'air, si ce n'est, que sa surface se ternit un peu. A froid, il ne trouble pas les dissolutions des sels de magnésie.

2° *Sesquicarbonate sodique.* Ce sel prend naissance quand on décompose le bicarbonate par l'ébullition. Il est plus soluble que le précédent, et moins que le suivant ; il ne s'effleurit point à l'air ; l'oxigène de sa base est à celui de son acide comme 1 : 3. Il contient 21,8 pour cent d'eau. On le rencontre quelquefois dans le commerce sous le nom de *sel de Trona*, mêlé ordinairement avec quelques centièmes de sulfate sodique et de sel marin. C'est dans cet état qu'on le tire des lacs de Natron en Hongrie, et surtout en Égypte, où on le recueille dans la saison sèche, après l'évaporation de l'eau.

3° *Carbonate sodique neutre.* J'ai déja dit, en parlant de la soude, qu'on prépare ce sel avec la soude du commerce. A cet effet on dissout celle-ci dans l'eau, on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'au point de cristallisation, et quand il ne se forme plus de cristaux à + 15 degrés, on l'expose à la température de zéro, ou quelques degrés au-dessus, sous l'influence de laquelle le sel cristallise. Il s'effleurit à l'air libre et tombe en poussière, se dissout dans deux parties d'eau froide et dans une d'eau bouillante, et se fond aisément dans son eau de cristallisation. Celle-ci s'élève à 62,9

pour cent de son poids, et l'oxigène qu'elle contient est à celui de la soude dans la proportion de 10:1. En décantant la masse fondue, on trouve qu'une partie du sel n'a pas subi de fusion, et a cédé son eau à l'autre; cette dernière donne par l'évaporation des cristaux d'un sel qui contient un cinquième de moins d'eau de cristallisation, et qui ne s'effleurit point à l'air. Lorsque après avoir fait fondre des cristaux de carbonate sodique, on les laisse reprendre la forme solide, la température de la masse s'abaisse jusqu'à + 29 ou + 29 $\frac{1}{2}$ degrés; mais si l'on remue la masse, la température remonte promptement jusqu'à + 33 $\frac{1}{3}$ degrés, et s'y maintient pendant la solidification, de sorte que le point de congélation de ce sel paraît être de + 33 $\frac{2}{3}$ degrés. Le sel anhydre entre plus facilement en fusion que le sel correspondant de potasse. Un mélange des deux carbonates est plus fusible encore. Le carbonate sodique s'effleurit souvent, à la surface des vieux murs, sous forme d'un feutre délié; dans ce cas il résulte probablement de la décomposition du sel marin par la chaux employée à la construction des murs. On rencontre ce sel dissous en grande quantité dans quelques eaux de source.

On prépare en grand le carbonate sodique avec le sulfate sodique, que l'on décompose par la potasse ordinaire. Mais le sel ainsi obtenu est fort impur; il est plus difficile d'en séparer le sulfate potassique, et la séparation est moins complète que quand la décomposition a lieu par la potasse caustique. On prend trois parties et demie de potasse purifiée et huit de sulfate sodique cristallisé.

En France, on fabrique le carbonate sodique avec le sulfate sodique à beaucoup moins de frais que par toute autre méthode. On mêle le sulfate sodique anhydre avec parties égales de craie (ou, en cas de besoin, avec quatre cinquièmes de chaux vive), et avec deux cinquièmes de charbon finement pulvérisé, et on grille le mélange, dans un fourneau à réverbère, à une chaleur

graduellement augmentée, jusqu'à ce qu'il commence à se ramollir; alors on le jette sur une plaque de fer, ou sur une dalle de pierre, et on le casse tandis qu'il est encore chaud. Dans cette opération, le charbon s'oxide aux dépens de l'acide sulfurique, dont l'oxigène le convertit en acide carbonique, qui se combine avec la soude, tandis que le soufre s'unit au calcium de la chaux (dépouillée de son oxigène et de son acide carbonique par l'action réunie de la chaleur et du charbon), d'où résulte du sulfure de calcium, peu soluble dans l'eau.

La masse obtenue est grise, et ressemble à la soude brute. Elle se dissout difficilement et lentement dans l'eau, lorsqu'elle n'est pas réduite en poudre fine; mais, pour obvier à cet inconvénient, on la met dans un four échauffé, et on l'arrose de temps en temps avec de l'eau, de sorte qu'elle se trouve dans une atmosphère presque entièrement formée de gaz aqueux, où elle se gonfle, se délite et devient plus soluble. Le sulfure de calcium non dissous est séparé par la filtration, et la liqueur évaporée dans des vaisseaux de plomb. Le carbonate sodique se précipite alors au fond du vase; on l'enlève à mesure qu'il se dépose, et on le met égoutter dans des paniers placés sur des chaudières. Enfin, lorsqu'il ne se dépose plus de sel, on décante la liqueur restante, qui est d'un brun jaunâtre, contient beaucoup de soufre, et se prend, par le refroidissement, en une masse saline rougeâtre, dont on n'a point encore examiné la composition. Le carbonate sodique qui s'est déposé a besoin de subir plusieurs cristallisations successives pour être pur.

Ce procédé a été imaginé par Leblanc; il a offert de si grands bénéfices dans ces derniers temps, que maintenant on prépare le sulfate sodique avec le sel marin et l'acide sulfurique, et qu'on laisse l'acide hydrochlorique se dégager sans chercher à en tirer parti. Le plus grand obstacle que les fabricans de soude aient à vaincre, consiste à se débarrasser du gaz acide qui, ré-

pandu dans l'atmosphère, détruit toute la végétation dans les alentours.

Le carbonate sodique peut aussi être obtenu en décomposant le sel marin par la potasse. On dissout parties égales des deux substances dans 5 parties d'eau, on filtre la liqueur, et on l'évapore jusqu'à ce qu'une goutte qu'on laisse tomber sur une plaque de tôle froide donne des aiguilles cristallines. A cette époque, le chlorure potassique cristallise par le refroidissement. Le liquide qu'on décante de dessus les cristaux, est exposé à un froid de quelques degrés, sous l'influence duquel le carbonate sodique cristallise. En évaporant l'eau-mère, elle donne encore du chlorure potassique, puis, par le refroidissement, une nouvelle quantité de carbonate sodique.

On peut même obtenir du carbonate sodique en mêlant le sel marin avec de la chaux vive, et tenant le mélange constamment humide. Au bout de quelque temps, le carbonate sodique commence à s'effleurir à la surface du mélange. Cependant ce procédé donne un produit si faible, qu'il ne couvre pas les frais de fabrication. C'est probablement par suite d'une décomposition semblable du sel marin, que le natron s'effleurit à la surface des vieux murs et de certaines parties du sol en Égypte et aux Indes orientales.

Oxalate sodique. Il est peu soluble dans l'eau. Un léger excès d'alcali augmente sa solubilité, tandis qu'un excès d'acide la diminue. Suivant Bérard, l'oxalate neutre contient 12 pour cent d'eau de cristallisation, et dans le suroxalate, la soude se trouve combinée avec deux fois autant d'acide et d'eau de cristallisation que dans le sel neutre. On ne peut pas produire de quadroxalate sodique.

Oxalate potassico-sodique. On l'obtient en neutralisant le bioxalate potassique par le carbonate sodique, et évaporant la liqueur. Les cristaux ressemblent à l'alun par leur aspect, et s'effleurissent à l'air.

Borate sodique (borax). Dans certaines contrées,

ce sel s'effleurit à la surface de la terre. La plus grande partie de celui qui nous arrive vient de l'Asie méridionale, sous le nom de *tinkal ou borax brut*. On le purifie en Hollande, et il porte ensuite le nom de *borax raffiné*. Le tinkal donne environ moitié de son poids de borax pur; le reste paraît consister en une combinaison savonneuse de soude avec une substance grasse. Cette substance étrangère se trouve presque toute rassemblée à la surface du sel. Pour l'enlever, on verse de l'eau froide sur le tinkal, de manière à l'en couvrir à quelques pouces de hauteur, et au bout de quelques heures, on y ajoute un quatre-centième de son poids de chaux récemment éteinte; on remue bien la masse, on la laisse en repos pendant douze heures, on la remue encore avec force, et on décante l'eau trouble. On laisse reposer cette eau, et lorsqu'elle s'est éclaircie, ce qui exige un quart d'heure, on la verse de nouveau sur le sel, qu'on remue bien, après quoi on décante encore l'eau, afin de la laisser s'éclaircir, et on recommence ainsi jusqu'à ce que la liqueur cesse de se troubler. On prend alors le sel lavé, on le fait dissoudre dans deux parties et demie d'eau bouillante, et l'on verse dans la liqueur une dissolution de chlorure calcique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, ce qui occasionne ordinairement une perte de deux pour cent du poids du tinkal. La combinaison savonneuse se décompose ainsi, et la chaux forme avec la graisse un corps insoluble qui se précipite. On concentre ensuite la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 18 ou 20 degrés à l'aréomètre de Beaumé, et on la laisse refroidir lentement dans des vaisseaux de bois ou de plomb, qu'on place dans un endroit chaud ou qu'on entoure de paille pour empêcher que le refroidissement se fasse trop rapidement.

Le borax a une saveur douceâtre et lixivielle, réagit à la manière des alcalis et se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 d'eau bouillante. Il s'effleurit faiblement et lentement au milieu d'un air sec, et devient très-lumineux quand on le frotte dans l'obscurité.

Il entre en fusion sur les charbons ardens, se boursouffle beaucoup, et laisse une masse blanche et poreuse, qui se réduit facilement en poudre. La perte qu'il éprouve ainsi s'élève à 47,1 pour cent d'eau, dont l'oxigène est à celui de la soude comme 10 : 1. D'après les expériences de Payen, on peut obtenir le borax sous une autre forme et avec 30 pour cent d'eau, en faisant cristalliser la dissolution à une température plus élevée que + 30 degrés. Les cristaux affectent alors la forme d'octaëdres réguliers, et l'oxigène de l'eau s'y trouve à celui de la soude, dans la proportion de 5 : 1. Il ne s'effleurit point à l'air. Si on expose le borax à une température élevée, il se fond en un verre limpide et incolore, susceptible de se redissoudre dans l'eau. On l'emploie comme flux dans les soudures et dans les expériences au chalumeau : on fait fondre avec lui les corps que l'on veut essayer, et l'on obtient ainsi des verres, par la teinte desquels on reconnaît souvent des quantités très-peu considérables des oxides métalliques qui donnent des verres colorés. On a aussi proposé pour cet usage un borax neutralisé par l'acide nitrique ; mais alors l'essai ne peut point être fait sur un charbon.

En France on fabrique le borax en grand, avec l'acide borique qu'on tire de l'Italie, où il se trouve dans les eaux de quelques petits lacs ; on sature cet acide par la soude et on fait cristalliser le sel. Ce borax est plus pur que celui des Indes raffiné ; mais il a l'inconvénient que ses cristaux se divisent très-facilement dans le sens de leurs clivages naturels ; en sorte que, quand on les emploie pour souder, et qu'on en enduit les métaux chauds, il se casse en petits morceaux, dont il y a toujours quelques-uns de perdus. Mais on remédie à ce défaut en ajoutant un peu de tinkal à la dissolution du borax, avant de la faire cristalliser.

La matière grasse qui entoure le tinkal peut en être séparée par les acides. Elle se dissout difficilement dans l'alcool, même bouillant, tandis que, d'après les expériences de Robiquet, elle est très-soluble dans l'éther

même à froid; après l'évaporation cet éther laisse une huile rance, d'un brun foncé, contenant de l'acide borique, que l'on peut en extraire par le moyen de l'eau.

Le sel que l'on obtient en neutralisant le borax par l'acide borique, est peu connu encore : il cristallise difficilement.

Si l'on fait fondre de l'acide borique avec du carbonate sodique en excès, il se forme, d'après les expériences d'Arfvedson, un mélange de carbonate sodique non décomposé et d'un sous-borate sodique, dans lequel l'acide contient deux fois autant d'oxigène que la soude (borate trisodique).

Silicate sodique. Il a les mêmes propriétés que le silicate potassique, et forme un verre soluble parfaitement semblable à celui qu'on obtient avec la potasse; d'après les expériences de Fuchs, il surpasse même ce dernier dans ses applications aux arts.

Verre. On peut le considérer, en général, comme un sursilicate alcalin, fondu et mêlé avec une plus ou moins grande quantité de silicates terreux et métalliques. Le verre a été découvert par des marchands phéniciens, qui rapportaient du natron d'Égypte; s'étant arrêtés un jour sur les bords du Bélus, ils se servirent de quelques morceaux de natron, comme d'un trépied, et faisant du feu pour cuire leurs alimens, ils virent ce sel entrer en fusion avec le sable. Cependant les applications du verre aux besoins de la vie marchèrent avec tant de lenteur, qu'au troisième et quatrième siècle, il n'y avait encore qu'un petit nombre d'endroits où l'on vît des carreaux de vitre.

On prépare le verre en grand avec du sable silicique ou du quartz pur et de la potasse, ou de la soude. Il en existe deux principales sortes, dont l'une est blanche, incolore, et l'autre verte. La première se partage, d'après ses différens degrés de transparence et de réfrangibilité, en cristal, flint-glass, crownglass, etc.

Le verre blanc des vitres se fait avec 60 parties de

sable, 30 de potasse pure, 15 de nitre, 1 de borax et 1 à 1 $\frac{1}{2}$ d'arsenic blanc; ou avec 100 parties de sable, 50 à 65 de potasse, 6 à 12 de chaux éteinte, et 10 à 100 parties de retailles qui tombent quand on souffle le même verre.

Le cristal est composé de 120 parties de sable silicique ou de feld-spath, 46 de potasse, 7 de nitre, 6 d'arsenic blanc et $\frac{1}{8}$ de manganèse; ou de 100 parties de sable, 100 de soude d'Alicante, 100 de débris de verre et $\frac{1}{2}$ à 1 de manganèse.

On obtient le flint-glass en fondant ensemble 120 parties de sable blanc, 35 de potasse, 40 de minium, 13 de nitre, 6 d'arsenic blanc et $\frac{1}{7}$ de manganèse; ou 100 parties de sable, 80 à 85 de minium, 35 à 40 de potasse purifiée, 2 à 3 de nitre et 0,06 de manganèse.

Le verre pour les glaces se prépare avec 60 parties de sable, 25 de potasse, 15 de nitre, 7 de borax et $\frac{1}{8}$ de manganèse; ou 100 parties de sable, 45 à 48 de soude purifiée, 12 de chaux éteinte et 100 de sel de Glauber. Du reste, les recettes qu'on donne à cet égard diffèrent beaucoup les unes des autres.

Le verre vert ou à bouteilles est composé de 2 parties de cendre, 1 de sable et un peu de sel marin; ou de 100 parties de sable, 200 de soude de varec, 50 de cendre et 100 de bouteilles cassées.

Pour faire le verre vert à vitrages, on prend 60 parties de sable, 25 de potasse, 10 de sel marin, 5 de nitre, 2 d'arsenic blanc et $\frac{1}{4}$ de manganèse.

On se sert avec avantage, pour fabriquer le verre vert, de la cendre de bois lavée, dont l'alcali plus pur est employé à faire du verre blanc. Cette cendre lessivée contient du silicate potassique (combiné avec des silicates calcique et aluminique), qui se convertit en verre vert par l'addition du sable.

Dans ces derniers temps, on a remplacé avec succès le carbonate sodique par le sulfate, dont l'acide est chassé par l'acide silicique, à l'aide d'un feu soutenu.

Ces divers matériaux sont tous réduits en poudre

fine, mêlés ensemble de la manière la plus intime, puis calcinés jusqu'à ce que le tout soit agglutiné en une seule masse. Ensuite on fait fondre celle-ci dans de grands creusets, au milieu d'un fourneau particulier, et quand on voit que le verre est parfaitement fondu et sans bulles, on l'écume pour enlever des substances salines étrangères, désignées sous le nom de *fiel de verre*, qui viennent nager à la surface; puis on le travaille.

Le verre une fois fabriqué doit être refroidi lentement dans un four spécial; sans quoi il devient cassant, et se brise au moindre choc ou au plus léger changement de température. Plus il se refroidit lentement, et plus il est durable, et *vice versâ*. Cependant on a observé que du verre refroidi avec trop de rapidité et devenu cassant s'améliore beaucoup, si on le met dans un pot plein d'eau, qu'on chauffe celle-ci jusqu'à ce qu'elle bouille, qu'on la couvre bien, et qu'on la laisse refroidir le plus lentement possible.

La fragilité du verre refroidi rapidement tient à ce que les parties extérieures se resserrent plus promptement que celles du centre; de là vient que chaque molécule de verre a une position différente des autres, de manière qu'il suffit, soit du moindre choc pour qu'elles se séparent, soit d'une application soudaine de froid ou de chaleur pour qu'elles changent de situation respective : c'est ce dont les *larmes bataviques* nous offrent un exemple frappant. On appelle ainsi des gouttes de verre fondu, qu'on laisse tomber dans de l'eau froide, où elles s'allongent en une queue mince, qui se refroidit la première. On peut frapper le bout épais qui s'est refroidi moins rapidement, sans qu'il casse; mais dès qu'on brise la pointe, la lame entière se réduit bruyamment en poudre. Un effet analogue a lieu quand on fabrique de petits matras ordinaires en verre, à fond épais, sans les laisser refroidir au four : leur surface interne, qui est celle dont le refroidissement a été plus lent, consolide tellement le vase entier, qu'il peut supporter de petits chocs à l'extérieur, ou, dans l'intérieur la chute

de corps ronds et polis; mais, dès qu'on laisse tomber dedans un corps anguleux, même très-petit, comme un petit éclat de pierre à fusil, le fond éclate et le matras se brise, effet dû à la cessation de l'état de tension dans lequel la surface extérieure était tenue auparavant. On peut se faire une idée sensible de ce qui a lieu dans ce cas par ce qui arrive à un morceau d'étoffe fortement tendu, qui résiste à la tension tant qu'il conserve son intégrité, mais qui se déchire à la moindre fissure qu'on y pratique avec des ciseaux ou avec un couteau.

La soude ou la potasse et l'acide silicique sont les principaux matériaux du verre. La soude donne un verre plus fusible, et plus exempt de bulles que la potasse; mais il est ordinairement un peu verdâtre. Le sel marin qu'on ajoute sert presque toujours à introduire de la soude dans le verre, parce qu'alors il se sépare du chlorure potassique à l'état de fiel de verre. Le nitre, l'arsenic et le manganèse fournissent l'oxigène nécessaire pour brûler les matières combustibles qui pourraient se trouver dans la masse et la colorer. L'oxide plombique rend le verre plus fusible, par conséquent plus homogène, moins bulleux et moins strié. Le verre vert doit sa couleur à l'oxide ferreux contenu dans la cendre. Cette teinte diminue par l'addition du manganèse en juste proportion. On met aussi du manganèse dans le verre blanc, pour le dépouiller de toute nuance verdâtre.

Quelquefois on ajoute à la masse vitrifiable une certaine quantité de chaux délitée à l'air, qui la rend plus fusible. Cependant la proportion de chaux ne doit jamais s'élever à plus d'un vingtième du poids total de la masse, autrement le verre serait attaquable par les acides et percerait les creusets. Le mauvais verre, qui contient trop d'alcali, devient trouble avec le temps, et s'effleurit à la surface. Quand on le chauffe, il se décompose à la superficie, même audessous du degré d'ébullition, devient opaque et se sépare par petites écailles.

Le verre de bonne qualité est parfaitement transparent. Sa pesanteur spécifique varie entre 2,3 et 4, suivant la quantité d'oxide plombique qu'il contient. A la chaleur rouge, il peut être tiré en fils assez minces pour qu'on puisse à peine les apercevoir à l'œil nu. Il est élastique et sonore. Peu de substances l'attaquent, à l'exception de l'acide hydrofluorique et des fortes lessives d'alcalis caustiques. A une haute température, il est attaqué aussi par l'acide sulfurique concentré et par l'acide phosphorique. L'eau même le décompose par une longue ébullition, ainsi que j'ai déja eu occasion de le dire dans le premier volume. Le verre sodique résiste beaucoup mieux à l'action des acides que le verre potassique, parce que la soude est une base plus faible. Le plus mauvais de tous les verres, pour l'usage des chimistes, est celui qui contient beaucoup de silicate calcique, parce que la chaux ne sature pas assez d'acide silicique, pendant la fusion, pour être en état de résister à l'action des acides.

Avant d'appliquer le verre aux besoins de la chimie, il faut l'essayer : la meilleure épreuve à laquelle on puisse la soumettre est d'y faire bouillir de l'eau régale pendant quelques heures, et de l'évaporer à siccité ; après quoi on lave le verre et on le laisse sécher. Lorsque, étant complètement sec, son fond ne présente point de tache, on en conclut qu'il est de bonne qualité. Dans les analyses, on ne doit jamais employer des vases de verre qui n'aient subi cette épreuve, et celui qui n'y résiste point n'est pas rare (en Suède), parce qu'on se sert presque généralement de potasse, et non de soude, pour le fabriquer.

On appelle *flux* des sortes de verre colorés, au moyen desquels on imite diverses pierres gemmes. Pour les obtenir, on commence par préparer une masse vitreuse et limpide, appelée *strass*, qui se fait avec une once de cristal de roche bien pulvérisé, une demi-once de carbonate sodique calciné, trois grains de borax calciné et trente grains de carbonate plombique ; après avoir bien mêlé ces diverses substances, on

les fait rougir doucement pendant un quart d'heure, puis fondre à la plus forte chaleur qu'on puisse produire. En laissant lentement refroidir le fourneau, avec les creusets qu'il contient, la masse vitreuse ne casse point. C'est en refondant ce verre avec des oxides métalliques qu'on obtient des flux vitreux colorés. On le colore en *rouge* par le pourpre d'or et l'oxide cuivreux. Ce dernier donne un très-beau verre rouge; mais il a l'inconvénient d'être sujet à se convertir en oxide cuivrique, et de teindre alors le verre en vert; on peut restituer à celui-ci sa teinte rouge par l'addition d'une petite quantité d'un corps désoxidant, tel que la limaille d'étain ou de fer, ou le noir de fumée. L'oxide antimonique, surtout vitrifié, donne du *jaune*. En ajoutant du fer, on obtient une teinte *orangée*. L'oxide et le chlorure argentiques colorent également le verre en jaune, mais souvent ces corps lui donnent en même temps une nuance opaline. Le *vert* s'obtient avec l'oxide cuivrique, dont quelques grains suffisent pour colorer une demi-once de strass. C'est l'oxide chromeux qui procure le plus beau vert d'émeraude. On a du *bleu* avec l'oxide cobaltique, du *noir* en ajoutant au strass beaucoup d'oxide ferreux (battitures de fer), du *violet* avec le manganèse. En changeant les proportions et en modifiant le mode d'association de ces substances, on obtient une diversité infinie dans les teintes et les nuances des flux colorés.

Le verre opaque blanc, qu'on appelle *verre laiteux*, s'obtient en faisant fondre le verre avec des os calcinés à blanc. Un tiers de poudre d'os le rend parfaitement blanc et opaque.

On donne le nom d'*émail* à un verre blanc et opaque, qui se prépare de la manière suivante : on fait fondre, dans le moufle d'un fourneau de coupellation, 3 parties d'étain pur et 10 de plomb, et l'on calcine le mélange jusqu'à ce qu'il soit converti en un oxide blanc et incolore. Alors on fait fondre cet oxide avec 10 parties de silice pure, 2 de carbonate potassique ou sodique

et pour chaque livre de la masse, avec 8 grains de manganèse. Cette masse sert à enduire des feuilles d'or ou de cuivre. A cet effet on la pulvérise bien, on la soumet à la lévigation, on étend uniformément cette poudre à la surface du métal, et on fait chauffer le tout dans le moufle d'un fourneau à coupellation, puis on polit l'émail qui se trouve fixé sur le métal. C'est ainsi que l'on fait les cadrans de montre (1).

Je dois encore, pour terminer cet article, parler de la modification du verre qu'on appelle *porcelaine de Réaumur*, du nom de son inventeur. On l'obtient en entourant le verre de gypse ou de sable, le disposant ainsi dans un four, et l'y tenant long-temps au rouge, sans le fondre. Il perd alors sa transparence, acquiert une surface inégale, résiste mieux qu'auparavant aux variations de la température et aux chocs extérieurs, raie le verre, fait feu au briquet, et ressemble en quelque sorte à la porcelaine. On a cru pendant long-temps

---

(1) On peut ensuite peindre sur cet émail avec des couleurs particulières que l'on passe au feu quand elles sont sèches. La couleur *purpurine* s'obtient avec le pourpre d'or, ou mieux encore avec l'or fulminant, que l'on mêle avec 4 à 20 parties d'émail en poudre fine et un peu de nitre et de borax : le *rouge* avec de l'alun et du vitriol de fer, qu'on mêle ensemble et qu'on calcine jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit chassé : 3 parties d'alun et 1 de vitriol donnent une couleur de *chair*, et avec plus de vitriol on a un *rouge* plus foncé. L'oxide ferrique seul, sans alumine, donnerait un verre verdâtre. Pour avoir du *jaune*, on prend parties égales (ou d'autres proportions) d'oxides antimonique et plombique, que l'on mêle avec parties égales d'alun et de sel ammoniac, et l'on calcine le mélange jusqu'à ce que le tout ait acquis une belle couleur jaune. Le sulfate et le phosphate argentiques procurent aussi cette teinte. Le *vert* s'obtient avec l'oxide chromique et l'oxide cuivrique : cependant ce dernier a besoin d'être fondu avec une poudre d'émail moins fusible, sans quoi il s'écoule. Le cobalt donne du *bleu* et le manganèse du *violet*. Toutes ces couleurs sont mêlées avec de l'émail en poudre. Les oxides uraneux, ferrique et cobaltique donnent du *noir*, ou plutôt il résulte des deux premiers un vert et de l'autre un bleu si foncés qu'ils paraissent noirs.

que le verre traité de cette manière perdait une grande partie de son alcali, et que ce qui restait contenait davantage de silice : c'est une erreur. La composition du verre reste la même; mais, pendant le ramollissement que la chaleur rouge long-temps soutenue lui fait éprouver, ses molécules changent de situation les unes par rapport aux autres, et, obéissant à leur force d'agrégation, prennent une texture cristalline. La porcelaine de Réaumur n'est donc autre chose qu'une masse vitreuse cristalline.

Acétate sodique. Les cristaux de ce sel s'effleurissent lentement à l'air, et perdent ainsi 40,11 pour cent de leur poids. L'acétate a une saveur salée, âcre, qui n'est point désagréable. Il se dissout dans 2,86 parties d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool.

Tartrate sodique. 1° *Tartrate neutre.* Ce sel est inaltérable à l'air, mais s'effleurit et tombe en pouissière quand on le chauffe doucement. Il est soluble dans cinq parties d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante, à tel point qu'on peut l'obtenir liquide dans $\frac{1}{24}$ de partie de cette dernière. Il n'est point soluble dans l'alcool anhydre. D'après Bucholz, il contient 17 pour cent d'eau. 2° *Bitartrate sodique.* On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans huit parties d'eau bouillante, et le mêlant avec moitié de son poids d'acide tartrique dissous dans le moins d'eau possible. Après l'évaporation, la liqueur donne de petits cristaux par le refroidissement. Ce sel a une saveur acide, faiblement salée. Il se dissout dans huit parties d'eau froide, et dans 1,8 d'eau bouillante, mais il est insoluble dans l'alcool. Il contient 15 pour cent d'eau. De même que le bitartrate potassique, il s'unit à l'acide borique, avec lequel il produit un sel acide qui, évaporé à siccité, s'humecte à l'air.

Tartrate potassico-sodique (sel de Seignette). Pour l'obtenir, on neutralise la crème de tartre par la soude, et l'on évapore lentement la dissolution, pour le faire cristalliser. A l'état cristallisé, ce sel contient souvent une certaine quantité de tartrate calcique, dont on est

obligé de le débarrasser en le dissolvant et le faisant cristalliser de nouveau. On le prépare également en saturant de potasse six parties de crème de tartre, et y ajoutant ensuite une dissolution de cinq parties de sulfate sodique cristallisé. Après l'évaporation, on obtient des cristaux, d'abord de sulfate potassique et ensuite de tartrate potassico-sodique. Ce sel est remarquable par le grand volume de ses cristaux. Il a une saveur salée, désagréable, s'altère peu à l'air, et s'effleurit seulement à la surface lorsque l'air est sec et chaud. Il contient 30 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est à celui des deux bases ensemble comme 5 : 1. Il se dissout dans deux parties et demie d'eau froide et dans une quantité bien moindre d'eau chaude. On l'emploie en médecine. Son nom lui vient de celui d'un pharmacien de La Rochelle, qui l'a découvert.

On appelle *tartre boraté* un sursel qui se prépare en dissolvant trois parties de crème de tartre et une de borax dans six parties d'eau, et évaporant la liqueur jusqu'à siccité. Le résidu est une masse visqueuse et gluante, qui s'humecte aisément à l'air. Les quatre parties de sel qui ont été employées, en donnent seulement 3,6 de sel double sec. Celui-ci se dissout dans parties égales d'eau froide, et en se dissolvant il dépose ordinairement un peu de tartrate calcique. Il n'est point soluble dans l'alcool, et n'est presque pas décomposé par les acides, à l'exception de l'acide tartrique, qui en sépare un peu de crème de tartre. Ce sel paraît être un exemple de ces doubles combinaisons dans lesquelles, non-seulement les acides, mais encore les bases diffèrent les unes des autres, combinaisons qui sont très-rares. On l'emploie, quoique rarement, en médecine.

Pyrotartrate sodique. C'est un sel déliquescent.

Citrate sodique. Il donne des cristaux prismatiques légèrement efflorescens, se dissout dans trois quarts de son poids d'eau froide, et entre en fusion, par l'action de la chaleur, avant de se charbonner.

Malate sodique. C'est une masse saline déliquescente. Le *surmalate sodique* cristallise.

Benzoate sodique. Il donne des cristaux aciculaires qui s'effleurissent à l'air, sont très-solubles dans l'eau, et ont une saveur douceâtre, piquante. Il est peu soluble dans l'alcool, même bouillant.

Gallate sodique. C'est une masse saline irrégulière.

Mucate sodique. Il forme de petits cristaux grenus, qui exigent cinq parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et qui se déposent en grande partie par le refroidissement.

Pyromucate sodique. Il cristallise difficilement, s'humecte à l'air, et se dissout à peine dans l'alcool.

Succinate sodique. Il donne des cristaux prismatiques, jouit d'une saveur amère, et se décompose à une température élevée sans entrer en fusion. On l'emploie beaucoup, comme réactif, pour séparer l'oxide ferrique d'autres oxides métalliques.

Formiate sodique. Il cristallise après l'évaporation, et ne devient pas humide à l'air. Il se dissout dans deux parties d'eau froide.

Séléniate sodique. On l'obtient en faisant détoner du sélénium avec du nitrate sodique. Il ressemble au sulfate, non-seulement sous le rapport de la forme cristalline et des multiples de l'eau de cristallisation, mais encore relativement aux singulières variations que présente sa solubilité à différentes températures. On peut aussi l'obtenir cristallisé sans eau.

Sélénite sodique. 1° *Sélénite neutre.* Il se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau. Sa saveur ressemble à celle du borax. Après avoir été amenée à consistance d'extrait, sa dissolution dépose, lorsqu'on continue à l'évaporer, mais non par le refroidissement, de petits grains cristallins, tandis que la surface de la liqueur se couvre d'une croûte d'un blanc d'émail. Une fois qu'il est parfaitement sec, il se conserve à l'air sans éprouver d'altération. L'alcool ne le dissout point.

2° *Bisélénite sodique.* Il ne cristallise que quand sa dissolution, évaporée jusqu'à consistance de sirop, est abandonnée à elle-même dans un endroit frais. Il

forme un assemblage, soit de figures étoilées, soit de gros grains qui sont composés de rayons concentriques. Il n'est point efflorescent ; mais lorsqu'on le chauffe, il perd son eau, puis se fond en un liquide jaune clair, qui, par le refroidissement, devient blanc et cristallin et prend une cassure rayonnée. Au rouge naissant, l'excès d'acide sélénieux se volatilise sous forme d'une fumée blanche, et il finit par ne plus rester que du sel neutre.

3° *Quadrisélénite sodique.* Il cristallise en rayons quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il n'est point efflorescent.

Arséniate sodique. Pour l'obtenir on sature l'acide arsenique par du carbonate sodique qu'on met en léger excès. Il cristallise en gros et beaux cristaux qui s'effleurissent promptement. La dissolution de ce sel réagit à la manière des alcalis, et se comporte d'ailleurs parfaitement de même que le phosphate correspondant. Les cristaux contiennent une quantité d'eau de cristallisation dont l'oxigène est multiple par 12 de celui de la base, c'est-à-dire qu'elle s'élève à 0,548 du poids des cristaux. L. Gmelin a fait voir que quand ce sel cristallise à une température de + 18 à + 20 degrés, au sein d'une dissolution concentrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, il ne contient que 44 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est octuple de celui de la soude. Il ne s'effleurit pas, et affecte une forme cristalline différente de celle de l'autre. Mitscherlich a trouvé qu'en ajoutant à une dissolution de ce sel assez d'acide arsenique pour que la liqueur devienne tout-à-fait neutre, on obtient une combinaison dans laquelle l'acide contient trois fois et un tiers autant d'oxigène que la base; d'où il suit que cette combinaison est proportionnelle au surphosphate barytique obtenu en traitant du phosphate barytique acide par l'alcool. La dissolution de ce sel se décompose par l'évaporation, elle donne des cristaux du sel dont il a été parlé plus haut, tandis qu'il reste dans l'eau-mère un sel avec

excès d'acide. Lorsqu'on se sert de la dissolution du sel cristallisé à réaction alcaline, pour précipiter des sels plombiques ou barytiques neutres, la liqueur qui surnage le précipité est neutre, parce que la décomposition réciproque est complète; mais si l'on emploie, pour opérer cette précipitation, une dissolution parfaitement neutre d'arséniate sodique, la liqueur superstagnante est acide, parce que la composition des précipités est proportionnelle à l'arséniate sodique qui cristallise quand on évapore la dissolution neutre. Beaucoup de bases ont une tendance prononcée à former des sels basiques avec l'acide arsenique, de même qu'avec l'acide phosphorique. Telles sont la chaux, la magnésie, l'oxide zincique, l'oxide cuivrique, l'oxide argentique, l'oxide mercurique et quelques autres. Si l'on mêle une dissolution neutre d'une de ces bases avec la dissolution de l'arséniate sodique cristallisé, il se précipite un soussel et la liqueur exerce une réaction acide.

On obtient du *biarséniate sodique* en versant de l'acide arsenique dans la dissolution du sel précédent, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus le chlorure barytique. Ce sel donne, par l'évaporation, de gros cristaux non efflorescens, dont la forme est le prisme droit à base rhombe. Ces cristaux contiennent 19,71 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est à celui de la base comme 4 : 1.

Arseniate potassico-sodique. On l'obtient de la même manière que le phosphate double correspondant, avec lequel il a une ressemblance parfaite. Il est composé de 30,24 parties d'arséniate potassique, 26,65 d'arséniate sodique et 44,11 d'eau dont l'oxigène est à celui d'une des deux bases comme 17 : 1.

Arsénite sodique. Après l'évaporation, il forme une masse visqueuse, et la liqueur évaporée jusqu'à consistance de sirop, donne, par le refroidissement, de petits cristaux grenus.

Chromate sodique. On l'obtient de la même manière que le sel potassique, tant à l'état neutre, qu'à celui de

sursel. Il donne des cristaux jaunes, transparens et légèrement solubles dans l'alcool.

Molybdate sodique. Il produit de gros cristaux efflorescens à l'air et très-solubles dans l'eau. Les acides en précipitent un surmolybdate.

Tungstate sodique. Il donne des cristaux inaltérables à l'air, qui ont une saveur âcre et se dissolvent dans deux parties d'eau bouillante et dans quatre d'eau froide. Les acides en précipitent un surtungstate. Le sel neutre fondant dissout beaucoup d'acide tungstique, et se prend, par le refroidissement, en une masse très-cristalline.

J'ai parlé, dans le second volume, de la combinaison de l'oxide tungstique avec la soude. (Voy. pag. 486.)

Antimoniate sodique. Antimonite sodique. Tout ce qu'on sait de ces sels, c'est qu'ils sont solubles dans l'eau.

Tellurate sodique. On ne l'a point étudié.

Tantalate sodique. On l'obtient de la même manière que le sel potassique. Il est moins soluble dans l'eau, et se précipite en grande partie pendant le refroidissement de la dissolution bouillante, sous forme d'une poudre blanche.

Manganate sodique. Il s'obtient de même que le sel potassique. On connaît un manganate vert et un oximanganate neutre qui est rouge. Ce dernier cristallise, mais plus difficilement que le sel potassique, auquel il ressemble d'ailleurs.

C. *Sulfosels de sodium.*

Sulfhydrate sodique. On l'obtient de la même manière que le sulfhydrate potassique, auquel il ressemble à tous égards. Il donne des cristaux incolores et déliquescens à l'air. Il est soluble aussi dans l'alcool. Lorsqu'on mêle une dissolution concentrée de ce sel avec une dissolution concentrée d'hydrate sodique, et qu'on laisse refroidir le mélange, il s'y forme des prismes droits à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces, qui sont du sulfure sodique avec de l'eau de cristallisa-

tion, et qu'on regardait autrefois comme un soushydrosulfate de soude.

Sulfocarbonate sodique. C'est un sel jaune, qui cristallise d'une dissolution très-concentrée, s'humecte à l'air et se dissout aisément dans l'alcool.

Sulfarséniate sodique. 1° *Sulfarséniate neutre.* Sa dissolution donne, quand on l'évapore, un liquide visqueux, qui finit par se dessécher à une douce chaleur et devient d'un jaune citrin. A l'air humide, il se ramollit. S'il contient un excès de sulfide arsenique, il jaunit avant de se dessécher. A une douce chaleur il fond dans l'eau combinée qu'il renferme et qui se volatilise; par le refroidissement, il reprend la forme solide. La masse fondue est peu colorée; figée, elle est jaune.

2° *Sulfarséniate sesquisodique.* On l'obtient, soit en précipitant le sel neutre par l'alcool, soit en y ajoutant du sulfhydrate sodique, et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée. L'alcool le précipite en paillettes cristallines d'un blanc de neige, qui peuvent être reçues sur un filtre, lavées à l'alcool et séchées. Lorsqu'elles ont été bien lavées, elles restent blanches après la dessiccation. La dissolution aqueuse de ce sel, qui est presque incolore, donne des cristaux réguliers. Je l'ai obtenu sous plusieurs formes. Une dissolution de sulfide arsenique dans la soude caustique produisit des tables rhomboëdriques irrégulières, avec une croix diagonale, de laquelle partaient des rayons qui constituaient la table. Le sel précipité par l'alcool et redissous dans l'eau bouillante, cristallisa, par le refroidissement, en longs prismes à six pans, un peu aplatis, et ayant deux angles aigus. Une évaporation spontanée, ou une lente cristallisation par refroidissement donnèrent lieu à des prismes tétraèdres, transparens, à base rhomboïdale, et dont les sommets ont une facette sur chacun des angles aigus; enfin, par une cristallisation plus lente encore et qui n'avait lieu qu'à une température inférieure à zéro, j'ai obtenu des octaèdres blancs et opaques, à base rhomboïdale. Les gros cristaux transparens ont une faible teinte jaunâtre et un éclat comparable à celui d

diamant. Les cristaux opaques sont d'un blanc de lait. Ce sel n'éprouve aucune altération de la part de l'air. Il se dissout aisément et en grande quantité dans l'eau. Placé dans le vide, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique, il ne perd pas son eau de cristallisation à la température ordinaire; mais si on le fait chauffer doucement, cette eau s'échappe, et les cristaux deviennent d'un blanc laiteux, sans perdre leur forme. Si enfin on le chauffe fortement, il devient jaune, et dégage un peu de gaz sulfide hydrique, probablement parce qu'une partie de la base en excès décompose de l'eau et se convertit en soude. Chauffé dans un appareil distillatoire, il fond dans son eau de cristallisation, et produit un liquide à peine coloré en jaune; l'eau s'évapore peu à peu, et il reste un sel blanc, qui, sur la fin de la dessiccation, produit une sorte de décrépitation, pendant qu'il se dégage un peu de gaz sulfide hydrique, et que le sel devient jaune; après quoi celui-ci fond tranquillement et sans se décomposer en un liquide rouge foncé, jaunit par le refroidissement, et se redissout complètement dans l'eau, après avoir repris son eau de cristallisation et être devenu blanc. Il contient 32,7 pour 100 d'eau de cristallisation, dont l'oxigène serait quintuple de celui de la base, si celle-ci venait à s'oxider.

3° *Bisulfarséniate sodique.* On l'obtient au moyen de l'alcool. Il n'est connu qu'à l'état de dissolution dans ce liquide, qui, lorsqu'on en distille une partie, laisse un sursulfure en paillettes cristallines parfaitement belles.

4° On obtient un sel sursaturé de sulfide arsénique, par le même moyen que le sursel potassique. Il est jaune et pulvérulent.

Sulfarséniate potassico-sodique. On se le procure par le mélange de deux sels. Les deux soussels cristallisent ensemble en tables à quatre pans, très-régulières, et incolores ou légèrement colorés en jaune.

Sulfarsénite sodique. Hyposulfarsénite sodique. Ils se comportent comme les sels potassiques correspondans.

Sulfomolybdate sodique. On l'obtient en décomposant, par le gaz sulfide hydrique, le molybdate sodique neutre cristallisé; la liqueur évaporée donne, mais seulement après être arrivée à un haut degré de concentration, de petits cristaux grenus d'un rouge foncé, dans lesquels la masse entière se convertit. Il est très-difficile d'obtenir ce sel en cristaux réguliers, et après avoir été dissous plusieurs fois de suite, il devient d'un rouge clair et rayonné, en raison du molybdate régénéré qui se trouve alors mêlé avec lui. Une fois j'ai obtenu, par le refroidissement, quelques prismes longs et fins, qui, après avoir été séchés sur du papier gris, réfléchissaient une lumière verte, comme le sel potassique. Le sulfomolybdate sodique est beaucoup plus soluble dans l'alcool que le sulfomolybdate potassique; de sorte qu'il ne se précipite pas, ou du moins se précipite en très-petite quantité de sa dissolution aqueuse quand on y verse de l'alcool. A la chaleur rouge, il se décompose en laissant une très-petite quantité de sel qui a échappé à la décomposition.

J'ai essayé de préparer ce sel en faisant fondre ensemble du carbonate sodique, du soufre, du charbon pulvérisé et un excès de sulfure molybdique naturel ; par ce moyen , j'ai obtenu une certaine quantité de sulfomolybdate , mais tellement mêlé de sulfure de sodium, qu'il était impossible de séparer le sel pur par l'évaporation. Il paraît, d'après cela, que pour réussir, il faut employer un bien plus grand excès de sulfure molybdique naturel, que quand il s'agit de préparer ainsi le sel potassique. De même que ce dernier, le sulfomolybdate sodique peut donner naissance à un sel sursaturé de sulfide molybdique, qui est peu soluble dans l'eau, et qui, à tous égards, ressemble tellement au sel potassique, qu'on ne saurait l'en distinguer par ses caractères extérieurs. Le mode de préparation est aussi le même.

Hypersulfomolybdate sodique. Il se comporte de même que le sel potassique, et on l'obtient de la même manière.

Sulfotungstate sodique. Il s'obtient de même que le sulfotungstate potassique. Il cristallise difficilement. La meilleure manière de l'avoir sous forme de cristaux, consiste à abandonner sa dissolution alcoolique à l'évaporation spontanée. Les cristaux sont rouges, et ils ont une forme confuse. Ils s'humectent à l'air, et y deviennent jaunâtres.

Avec un excès de base, on obtient un sel également soluble dans l'alcool, qui est très-déliquescent, et qui se décompose bientôt à l'air.

Sulfotellurate trisodique. Il ne cristallise pas, mais se dessèche en une masse saline jaune, que l'air décompose promptement.

III. *Sels de lithium.*

Les sels de lithium se distinguent par la propriété que possède la lithine, de former un sel peu soluble avec l'acide phosphorique. Une dissolution saline renferme du lithium, quand elle n'est pas précipitée à froid par la potasse caustique, ni à la température de l'ébullition par le carbonate potassique; quand elle est troublée, lorsqu'on l'évapore, après y avoir ajouté du phosphate sodique; et quand, après la dessiccation de cette liqueur, on obtient une masse saline qui, reprise par l'eau, laisse une poudre blanche, qui gagne lentement le fond du vase. En général, les sels de lithium se distinguent par leur grande fusibilité, qu'ils communiquent même à d'autres sels, auxquels on en ajoute une petite portion. Si l'on enflamme une dissolution alcoolique d'un sel de lithium, elle brûle avec une flamme rouge purpurine. Si l'on fait un mélange d'une partie de spath-fluor en poudre fine et d'une partie et demie de sulfate ammonique, qu'on en ajoute un peu à un sel solide contenant du lithium, et qu'on chauffe le tout au chalumeau, la flamme se colore d'abord en vert, par suite de la décomposition de l'ammoniaque, puis, quand la masse fond, en rouge pourpre.

A. *Sels haloïdes de lithium.*

Chlorure lithique (muriate de lithine). Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en cubes, quand on évapore la dissolution à l'aide de la chaleur. Ce sel est plus déliquescent qu'aucun autre, se dissout dans l'alcool anhydre, entre facilement en fusion, et répand des fumées quand il est chauffé jusqu'au rouge.

Lorsqu'on laisse le chlorure lithique exposé à l'air, jusqu'à ce qu'il soit tombé en déliquescence et fondu, on obtient, d'après Hermann, au bout de quelque temps, de gros cristaux réguliers, qui contiennent 46 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau de cristallisation, c'est-à-dire quatre fois autant qu'il en faudrait pour oxider le lithium. Si l'on enlève ces cristaux en les saisissant avec les doigts, et qu'on les pose sur du papier joseph, les parties qui ont été en contact avec les doigts, deviennent à l'instant même opaques, phénomène qui se propage dans toute la masse; et lorsqu'on touche les cristaux ainsi devenus opaques, ils se réduisent sur-le-champ en une poudre cristalline.

Fluorure lithique. 1° *Fluorure neutre.* Il est à-peu-près aussi peu soluble dans l'eau que le carbonate. Quand on évapore la dissolution de ce sel, il se dépose à la surface du liquide de petits cristaux qui ressemblent, après la dessiccation, à une poudre farineuse très-fine; celle-ci, vue au microscope, paraît composée de cristaux opaques et se fond, au rouge naissant, en une masse transparente, qui perd sa limpidité en se solidifiant. 2° *Fluorure acide.* Plus soluble que le sel précédent, il se dissout cependant difficilement. La dissolution donne de petits cristaux qui se décomposent et passent à l'état de fluorure neutre, quand on les expose à la chaleur rouge.

Fluorure borico-lithique. On le prépare en précipitant le sulfate lithique par le fluorure borico-barytique. Il se dissout facilement dans l'eau; la dissolution donne, par une lente évaporation à + 40 degrés, de

gros cristaux prismatiques. Exposé à l'air, il s'humecte, redevient liquide et dépose alors de petits cristaux rhomboëdriques dont la composition n'est pas encore connue.

Fluorure silicico-lithique. Il se dissout difficilement dans l'eau, et devient plus soluble par un excès d'acide. Par l'évaporation, il cristallise en petits grains qui, vus au microscope, se présentent comme des prismes à six pans. Lorsqu'on le conserve pendant long-temps dans la bouche, on s'aperçoit qu'il a une saveur amère aigrelette. Il entre en fusion à la chaleur rouge, mais retient le fluoride silicique avec opiniâtreté.

B. *Oxisels de lithium.*

Sulfate lithique. Il cristallise en prismes plats ou en tables ; les cristaux sont plus volumineux quand la dissolution contient un excès d'acide, mais il ne se forme point de sursel. Ils renferment 14, 20 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de la lithine. Le sel pur n'entre pas en fusion à la chaleur rouge ; mais quand il se trouve mêlé avec une petite quantité d'un autre sulfate, il fond au rouge naissant ; et lorsqu'on y ajoute du sulfate calcique, même en proportion très-petite, il fond au-dessous du rouge. Il est très-soluble dans l'eau, et n'éprouve aucune altération de la part de l'air. L'alcool le dissout aussi en petite quantité.

Nitrate lithique. C'est un sel très-soluble qui cristallise par une lente évaporation : il est extrêmement fusible, s'humecte promptement à l'air, et a la même saveur que le nitre.

Phosphate lithique. 1° *Phosphate neutre.* Il est si peu soluble, que quand on ajoute de l'acide phosphorique à une dissolution d'acétate lithique, presque tout le phosphate formé se précipite au bout de quelque temps.

2° *Surphosphate.* Il est très-soluble dans l'eau ; et quand on livre la dissolution à l'évaporation spontanée, il cristallise en grains transparens.

Phosphate sodico-lithique. On l'obtient en ajou-

tant du phosphate sodique à la dissolution d'un sel lithique, que l'on évapore ensuite à siccité. La liqueur se trouble quand on fait le mélange ; cependant la majeure partie du sel double ne paraît se former que pendant la dessiccation de la masse saline. En traitant celle-ci par une petite quantité d'eau, le sel double reste sous forme d'une légère poudre blanche. Il est insoluble dans une liqueur contenant des phosphates, très-peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. Dans ce sel double, les deux phosphates contiennent la même quantité d'acide phosphorique. Le sel qui a été soumis à la calcination renferme 15,08 pour 100 de lithine. Le phosphate sodico-lithique est si peu soluble dans l'eau froide, que sa formation sert à constater la présence de la lithine dans les dissolutions qui n'en contiennent que des traces. On commence par ajouter du carbonate sodique à la dissolution, on l'évapore à siccité, on calcine la masse et on la reprend par l'eau ; par ce moyen on parvient à éliminer les terres et les sels, que l'acide phosphorique pourrait précipiter. On mêle ensuite la liqueur avec du phosphate sodique pur (1), et on l'évapore jusqu'à siccité. En traitant la masse saline par l'eau, le sel double reste. Par son aspect, il ressemble parfaitement aux combinaisons insolubles de l'acide phosphorique avec la chaux ou la magnésie ; mais il en diffère par les caractères suivans. Mêlé avec du carbonate sodique, et chauffé sur une feuille de platine jusqu'au point d'entrer en fusion, le sel double se fond en une masse transparente, qui perd sa limpidité en se solidifiant. Les sels terreux, au contraire, ne fondent pas avec le carbonate alcalin. Si l'on fait l'essai sur du charbon, le sel double

(1) Pour être sûr que ce phosphate ne contient aucun phosphate terreux, on ajoute du carbonate sodique à la dissolution, on l'évapore à siccité et on traite le résidu par l'eau ; s'il contenait un phosphate terreux, ce qui arrive ordinairement, ce sel reste indissous.

fondu s'introduit avec le carbonate sodique dans le charbon; les sels terreux au contraire restent sur le charbon pendant que le sel sodique est absorbé.

Carbonate lithique. Il est très-peu soluble, entre en fusion au rouge-brun, et laisse une masse d'un blanc d'émail, à cassure matte. Sa dissolution aqueuse dépose pendant l'évaporation une croûte saline irrégulière. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Après avoir été saturé de gaz acide carbonique, il est un peu plus soluble, et donne, par l'évaporation spontanée, une croûte de petits grains cristallins, qui décrépitent fortement quand on les chauffe. On rencontre le carbonate lithique à l'état de dissolution dans quelques eaux minérales de la Bohême.

Oxalate lithique. Ce sel cristallise, quoique difficilement, en masses salines peu volumineuses et opaques qui affectent la forme de champignons; il se dissout facilement dans l'eau. Avec un excès d'acide, il forme un sel peu soluble, qui se dépose à l'état de petits grains cristallins transparens.

Borate lithique. Ce sel ressemble au borax; sa saveur et ses réactions sont alcalines. Au feu il se boursouffle, puis se fond en un verre limpide.

Acétate lithique. Ce sel est déliquescent et donne, par une évaporation prolongée, une masse semblable à de la gomme, qui n'offre aucune trace de cristallisation.

Tartrate lithique. Il est très-soluble, surtout quand il contient un excès d'acide. La dissolution s'effleurit pendant l'évaporation. Quand on neutralise le bitartrate potassique ou sodique par du carbonate lithique, il se forme un sel double qui se dissout facilement dans l'eau, et donne, par l'évaporation, des cristaux prismatiques, qui s'effleurissent à la surface, quand on les laisse en contact avec l'air.

Mucate lithique. Il forme des aiguilles blanches et brillantes, qui perdent leur transparence à l'air et se dissolvent facilement dans l'eau.

Malate lithique. En évaporant la dissolution de ce

sel, soit neutre, soit avec excès d'acide, on obtient un sirop incristallisable, qu'on ne peut réduire, à l'aide d'une douce chaleur, en une masse saline solide.

Benzoate lithique. Il se dessèche, par l'évaporation, en une masse blanche, opaque, nullement cristalline, qui se dissout facilement dans l'eau.

Sélénite lithique. Il s'humecte à l'air, entre en fusion au-dessous de la chaleur rouge, et donne un liquide jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, translucide, à éclat nacré, composée de grandes lames.

Chromate lithique. Il est très-soluble, et cristallise en prismes obliques, de couleur jaune.

C. *Sulfosels de lithium.*

On obtient le sulfure lithique, qui sert de base à ces sels, en réduisant le sulfate avec du charbon en poudre dans une cornue de porcelaine. Il faut éviter l'emploi d'un excès de charbon, dont la présence donnerait à la masse réduite des propriétés pyrophoriques. Le sulfure lithique est assez soluble dans l'eau. Une très-petite quantité de fer suffit pour donner à la dissolution une teinte verte qui se conserve long-temps, même pendant la digestion en vases clos. C'est de préférence à l'état de dissolution qu'on emploie le sulfure lithique pour préparer les sulfosels de lithium.

Sulfhydrate lithique. On le prépare en saturant de sulfide hydrique une dissolution de sulfure lithique; on obtient une dissolution incolore, qu'on évapore dans une cornue au milieu d'une atmosphère de gaz hydrogène, jusqu'à consistance légèrement sirupeuse. On obtient ainsi une liqueur d'un jaune de miel pâle, qui ne cristallise pas même à — 10 degrés. On continue à l'évaporer dans le vide, sur de la potasse calcinée, jusqu'à ce qu'elle ne coule presque plus; on y voit alors paraître une masse saline irrégulière, et peu à peu tout le liquide passe à cet état. Cette masse s'humecte à l'air, et se dissout facilement dans l'alcool.

Évaporée au contact de l'air, la dissolution donne de longs prismes jaunes, qui sont du sulfure de lithium contenant deux fois autant de soufre que la sulfobase. Si l'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique sur du carbonate lithique chauffé au rouge, on obtient une masse d'un brun foncé, qui finit par fondre, et qui après le refroidissement est légèrement jaunâtre, ou presque incolore. Cette masse précipite les sels manganeux avec dégagement de gaz sulfide hydrique; elle consiste, par conséquent, en sulfhydrate lithique anhydre, qui, de même que les sels correspondans des autres alcalis fixes, supporte la chaleur rouge sans être décomposé.

Sulfocarbonate lithique. Il est presque aussi soluble dans l'eau que le sel précédent, et donne, quand on évapore sa dissolution jusqu'à siccité, une masse saline qui s'humecte promptement à l'air. Il est très-soluble dans l'alcool.

Sulfarséniate lithique. 1° *Sulfarséniate neutre.* Il ne cristallise pas, mais se dessèche, en une masse jaune citrine, qui n'attire pas l'humidité de l'air et se redissout totalement dans l'eau. 2° *Sulfarséniate sesquilithique.* Il est précipité par l'alcool sous forme de grandes paillettes cristallines, brillantes et incolores, qui se dissolvent facilement dans l'eau, prennent la forme de prismes hexaèdres par le refroidissement rapide d'une dissolution bouillante, et cristallisent par une évaporation spontanée en prismes tétraèdres aplatis, à base rhomboïdale. Pendant et après la calcination, il se comporte comme le sel sodique. 3° Le *bisulfarséniate* et le *sursulfarséniate* lithiques ressemblent beaucoup aux sels sodiques correspondans.

Sulfarsénite lithique. Il présente les mêmes propriétés que les sels analogues de potassium et de sodium.

Hyposulfarsenite lithique. Il n'a pas été examiné.

Sulfomolybdate lithique. Il est très-soluble dans l'eau, et ne peut être obtenu sous forme cristalline. Quand on évapore sa dissolution, on obtient un sirop

brun qui ne donne aucun dépôt par le refroidissement; en continuant de l'évaporer, il conserve pendant longtemps de la mollesse, et finit par se réduire en une masse solide, d'un rouge foncé, qui n'attire pas l'humidité de l'air. Soumis à l'action de la chaleur, le sulfomolybdate lithique se décompose totalement; le résidu traité par l'eau, abandonne à celle-ci du bisulfure de lithium, tandis que la totalité du molybdène reste à l'état de sulfure gris. Ce sel se combine avec un excès de sulfide molybdique et produit ainsi un sursel, semblable aux sels correspondans de potassium et de sodium.

Hypersulfomolybdate lithique Il se présente sous forme d'une poudre demi-cristalline, de couleur jaune claire, et semblable aux hypersulfomolybdates des sulfobases précédentes. L'eau bouillante le dissout en prenant une couleur rouge. La dissolution n'abandonne rien par le refroidissement, et donne, quand on l'évapore, une masse rouge, extractive, très-peu soluble dans l'eau froide.

Sulfotellurate trilithique. Il forme une dissolution jaune, qu'on ne saurait faire cristalliser, et qui se décompose facilement à l'air.

FIN DU TROISIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

III. DIVISION ..... PAGE 1

MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS QUI JOUENT PRINCIPALEMENT LE RÔLE D'ÉLÉMENT ÉLECTROPOSITIF DANS LES COMBINAISONS SALINES ..... *ibid.*

1. DE L'OR ..... *ibid.*
   - État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
   - Oxides d'or 4
   - Oxide aureux ..... *ibid.*
   - Oxide aurique 5
   - Or fulminant ..... *ibid.*
   - Pourpre de Cassius 9
   - Sulfures d'or 13
   - Phosphure d'or 14
   - Alliages d'or 15
   - Essai de l'or travaillé 20
   - Affinage de l'or 22
2. DE L'OSMIUM 24
   - État naturel, extraction ..... *ibid.*
   - Propriétés 28
   - Oxides d'osmium 29
   - Oxide osmieux ..... *ibid.*
   - Oxide susosmieux 30
   - Oxide osmique ..... *ibid.*
   - Acide osmique ou oxide d'osmium volatil 31
   - Oxide bleu d'osmium 34
   - Sulfures d'osmium 35
   - Phosphure d'osmium 37
   - Alliages d'osmium ..... *ibid.*
3. DE L'IRIDIUM 38
   - État naturel, extraction ..... *ibid.*
   - Propriétés 41
   - Oxides d'iridium 42
   - Oxide irideux ..... *ibid.*
   - Oxide susirideux 43
   - Oxide iridique 45
   - Oxide bleu d'iridium 47
   - Sulfures d'iridium 48
   - Phosphure d'iridium 50
   - Carbure d'iridium ..... *ibid.*
   - Alliages d'iridium 51
4. DU PLATINE ..... *ibid.*
   - État naturel, extraction 52

Propriétés. . . . . PAGE 56
Oxides de platine. 59
Oxide platineux. . . . . *ibid.*
Oxide platinique. 60
Platine fulminant. 61
Platine et hydrogène. 63
Sulfures de platine. 65
Phosphure de platine. 66
Borure de platine. 67
Siliciure de platine. . . . . *ibid.*
Alliages de platine. 68
Creusets de platine. 71
5. DU PALLADIUM. 72
État naturel, extraction. . . . . *ibid.*
Propriétés. 74
Oxides de palladium. 75
Oxide palladeux. . . . . *ibid.*
Oxide palladique. 76
Sulfure palladeux. 77
Phosphure de palladium. . . . . *ibid.*
Carbure de palladium. . . . . *ibid.*
Alliages de palladium. 78
6. DU RHODIUM. 79
État naturel, extraction, propriétés. . . . . *ibid.*
Oxides de rhodium. 81
Oxides rhodique. . . . . *ibid.*
Sulfure de rhodium. 84
Alliages de rhodium. . . . . *ibid.*
7. DE L'ARGENT. 85
État naturel, extraction. . . . . *ibid.*
Propriétés. 88
Oxides d'argent. 90
Oxide argentique. . . . . *ibid.*
Argent fulminant. 91
Suroxide d'argent. 94
Phosphure d'argent. 95
Carbure et siliciure d'argent. 96
Alliages d'argent. . . . . *ibid.*
Coupellation. 99
Liquation. 102
8. DU MERCURE. 103
État naturel, extraction. . . . . *ibid.*
Propriétés. 105
Oxides de mercure. 106
Oxide mercureux. . . . . *ibid.*
Oxide mercurique. 108
Sulfure de mercure, cinabre. 112
Phosphure de mercure. 116
Amalgames. . . . . *ibid.*
9. DU CUIVRE. 121
État naturel, extraction. . . . . *ibid.*
Propriétés. 124

Oxides de cuivre..... PAGE 128
Oxide cuivreux..... *ibid.*
Oxide cuivrique..... 130
Suroxide de cuivre..... 132
Sulfures de cuivre..... 133
Phosphure de cuivre..... 135
Carbure de cuivre..... 136
Alliages de cuivre..... 137
10. DE L'URANE..... 140
État, naturel, extraction, propriétés..... *ibid.*
Oxides d'urane..... 142
Oxide uraneux..... *ibid.*
Oxide uranique..... 144
Sulfure d'urane..... 147
11. DU BISMUTH..... 149
État naturel, extraction, propriétés..... *ibid.*
Oxides de bismuth..... 151
Sousoxide de bismuth..... *ibid.*
Oxide bismuthique..... *ibid.*
Sulfure de bismuth..... 152
Alliages de bismuth..... *ibid.*
12. DE L'ÉTAIN..... 154
État naturel, extraction..... 155
Propriétés..... 157
Oxides d'étain..... 159
Oxide stannieux..... *ibid.*
Oxide stannique..... 160
Modifications de l'oxide stannique..... 162
Sulfures d'étain..... 166
Or musif..... 168
Phosphure d'étain..... 170
Alliages d'étain..... *ibid.*
13. DU PLOMB..... 175
État naturel, extraction..... *ibid.*
Propriétés..... 176
Oxides de plomb..... 177
Sousoxides de plomb..... *ibid.*
Oxide plombique..... 178
Suroxide plombeux..... 180
Suroxide plombique..... 181
Sulfures de plomb..... 182
Phosphure de plomb..... 185
Carbure de plomb..... *ibid.*
Alliages de plomb..... 186
14. DU CADMIUM..... 192
État naturel, extraction..... *ibid.*
Propriétés..... 194
Oxide cadmique..... 195
Sulfure cadmique..... *ibid.*
Phosphure de cadmium..... 196
Alliages de cadmium..... *ibid.*
15. DU ZINC..... 198

État naturel, extraction..... PAGE 198
Propriétés..... 200
Oxides de zinc..... 201
Sousoxide de zinc..... *ibid.*
Oxide zincique..... 202
Suroxide de zinc..... 204
Sulfure zincique..... 205
Phosphure de zinc..... 206
Alliages de zinc..... 207
16. DU NICKEL..... 210
État naturel, extraction..... *ibid.*
Propriétés..... 117
Oxides de nickel..... 218
Oxide niccolique..... *ibid.*
Suroxide niccoleux..... 220
Suroxide niccolique..... 221
Sulfure de nickel..... *ibid.*
Phosphure de nickel..... 223
Alliages de nickel..... *ibid.*
17. DU COBALT..... 225
État naturel, extraction..... 225
Propriétés..... 227
Oxides de cobalt..... 228
Oxide cobaltique..... *ibid.*
Bleu de cobalt..... 230
Vert de Rinman..... 231
Suroxide de cobalt..... *ibid.*
Sulfures de cobalt..... 232
Phosphure de cobalt..... 234
Alliages de cobalt..... *ibid.*
18. DU FER..... 236
État naturel, extraction..... *ibid.*
Fonte..... 241
Affinage de la fonte..... *ibid.*
Fer en barres..... 242
Propriétés du fer..... 244
Réduction par l'hydrogène..... 246
Oxides de fer..... 249
Oxide ferreux..... *ibid.*
Oxide ferrique..... 250
Oxide ferroso-ferrique..... 254
Batitures de fer..... 255
Sulfures de fer..... 257
Phosphure de fer..... 268
Carbures de fer..... 270
Fonte noire, fonte grise, fonte blanche..... 272
Analyse de la fonte..... 277
Acier..... 278
Acier de cémentation, acier fondu..... 279
Trempe de l'acier..... 280
Borure de fer..... 283
Alliages de fer..... 284

19. DU MANGANÈSE ..... PAGE 294
État naturel, extraction ..... *ibid.*
Propriétés 295
Oxides de manganèse 296
Oxide manganeux 297
Oxide manganique 298
Oxide manganoso-manganique 299
Suroxide de manganèse 300
Acides du manganèse 303
Acide manganique 304
Acide oximanganique 305
Sulfures de manganèse 308
Phosphure de manganèse 309
Carbure de manganèse ..... *ibid.*
Alliages de manganèse ..... *ibid.*
20. DU CERIUM 310
État naturel, extraction ..... *ibid.*
Oxides de cérium 312
Oxide céreux ..... *ibid.*
Oxcide cérique 313
Oxide céroso-cérique 314
Sulfures de cérium ..... *ibid.*
Carbure de cérium 315
Séléniure céreux 316
Alliages de cérium ..... *ibid.*
DES SELS. Généralités 317
I. Sels haloïdes 320
II. Sels amphides 327
1. Oxisels 328
2. Sulfosels 334
PROPRIÉTÉS DONT LES SELS SONT REDEVABLES A LEURS ACIDES 339
A. SELS HALOÏDES ..... *ibid.*
Chlorures, bromures ..... *ibid.*
Iodures, fluorures 340
Borofluorures 341
Silicofluorures, cyanures, sulfocyanures 342
B. OXISELS ..... *ibid.*
Sulfates ..... *ibid.*
Hyposulfates, sulfites 344
Hyposulfites, nitrates 345
Nitrites 346
Phosphates 347
Hypophosphites, chlorates, chlorites 349
Iodates, borates 350
Carbonates, oxalates 351
Silicates, acétates, tartrates 352
Citrates, malates 353
Benzoates, gallates, mucates, formiates, succinates, Cyanites, fulminates 354
Cyanates, séléniates, sélénites 355
Arséniates 357

Arsénites, chromates..... PAGE 358
Molybdates, tungstates..... 359
Antimoniates et antimonites, tellurates..... 360
Tantalates, titanates..... 361
C. SULFOSELS..... *ibid.*
Sulfophosphates et sulfophosphites..... *ibid.*
Sulfhydrates..... 362
Sulfocarbonates..... 363
Sulfocyanhydrates..... 365
Sulfarséniates..... 366
Sulfarsénites..... 367
Sulfohyparsénites, sulfomolybdates..... 369
Hypersulfomolybdates, sulfotungstates, sulfantimoniates, sulfantimonites et hyposulfantimonites..... 371
Sulfotellurates, sulfostannates..... 372
DES SELS EN PARTICULIER..... 373
I. DES SELS DE POTASSIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE POTASSIUM.....
Chlorure potassique, bromure potassique..... 374
Iodures de potassium..... 375
Fluorure potassique..... 377
Fluorure borico-potassique..... 378
Fluorure silicico-potassique..... 380
Oxifluorure molybdico-potassique..... 381
Oxifluorure tungstico-potassique, fluorure tantalico-potassique. 382
Fluorure titanico-potassique, cyanure potassique..... 383
Sulfocyanure potassique..... 384
Hypersulfocyanure potassique, sélénicyanure potassique.... 386
Telluricyanure potassique..... 387
B. OXISELS DE POTASSIUM..... *ibid.*
Sulfate potassique..... *ibid.*
Hyposulfate potassique..... 388
Sulfite potassique, hyposulfite potassique, nitrate potassique. 389
Nitrite potassique, oxide nitrique et potasse..... 401
Phosphate potassique..... 402
Hypophosphite potassique, chlorate potassique..... 403
Oxichlorate potassique, chlorite potassique..... 408
Bromate potassique, iodate potassique..... 409
Carbonate potassique..... 410
Essais des potasses du commerce..... 414
Oxalate potassique..... 417
Borate potassique..... 418
Silicate potassique..... 419
Verre soluble de Fuchs..... 420
Acétate potassique..... 422
Tartrate potassique..... 423
Tartrate borico-potassique..... 424
Pyrotartrate potassique, citrate, malate, pyromalate benzoate, gallate, mucate, pyromucate, succinate, formiate potassiques..... 426
Cyanate, cyanite, séléniate potassiques..... 427
Sélénite potassique, arséniate potassique..... 428

Arsénite potassique, chromate potassique..... PAGE 429
Molybdate potassique, tungstate potassique..... 430
Antimoniate potassique, antimonite potassique..... 431
Hypantimonite potassique, tellurate potassique..... 432
Tantalate potassique, titanate, uranate potassiques..... 433
Manganate et oximanganate potassiques..... 434
C. SULFOSELS DE POTASSIUM..... 437
Sulfhydrate potassique..... *ibid.*
Sulfocarbonate potassique..... 438
Sulfocyanhydrate potassique, sulfarséniate potassique..... 439
Sulfarsénite potassique..... 440
Hyposulfarsénite potassique..... 441
Sulfomolybdate potassique..... 442
Hypersulfomolybdate potassique..... 445
Sulfotungstate potassique, sulfotungstate et oxitungstate potassiques..... 447
Sulfotungstate et nitrate potassiques..... 448
Sulfantimoniate potassique, sulfantimonite, hyposulfantimonite, sulfotellurate potassiques..... 449
II. DES SELS DE SODIUM..... 450
A. SELS HALOÏDES DE SODIUM..... *ibid.*
Chlorure sodique..... *ibid.*
Bromure sodique, iodure, fluorure sodiques..... 453
Fluorure borico-sodique, fluorure silicico-sodique..... 455
Fluorure titanico-sodique, fluorure tantalico-sodique, oxifluorure molybdico-sodique, cyanure sodique, sulfocyanure sodique..... 456
B. OXISELS DE SODIUM..... *ibid.*
Sulfate sodique..... *ibid.*
Hyposulfate sodique, sulfite sodique..... 459
Hyposulfite sodique, nitrate sodique..... 460
Nitrite sodique, phosphate sodique..... 461
Phosphate potassico-sodique, phosphite sodique..... 463
Hypophosphite sodique, chlorate, chlorite, bromate, iodate sodiques..... 464
Iodate et iodure sodiques, carbonate sodique..... 465
Oxalate sodique, oxalate potassico-sodique, borate sodique. 469
Silicate sodique, verre, flux, émail, porcelaine de Réaumur. 472
Acétate sodique, tartrate sodique, tartrate potassico-sodique. 479
Tartre borate, pyrotartrate sodique, citrate, malate sodiques.. 480
Benzoate sodique, gallate, mucate, pyromucate, succinate, formiate, séléniate, sélénite sodiques..... 481
Arséniate sodique..... 482
Arséniate potassico-sodique, arsénite sodique, chromate sodique..... 483
Molybdate sodique, tungstate, antimoniate, antimonite, tellurate, tantalate, manganate et oximanganate sodiques... 484
C. SULFOSELS DE SODIUM..... *ibid.*
Sulfhydrate sodique..... *ibid.*
Sulfocarbonate sodique, sulfarséniate sodique..... 485
Sulfarséniate potassico-sodique, sulfarsénite, hyposulfarsénite sodiques..... 486

Sulfomolybdate sodique, hypersulfomolybdate sodique. PAGE 487
Sulfotungstate sodique, sulfotellurate trisodique..... 488
III. SELS DE LITHIUM..... *ibid.*
A. SELS HALOÏDES DE LITHIUM..... 489
Chlorure lithique, fluorure lithique, fluorure borico-lithique. *ibid.*
Fluorure silicico-lithique..... 490
B. OXISELS DE LITHIUM..... *ibid.*
Sulfate lithique, nitrate, phosphate lithiques, phosphate sodico-lithique..... *ibid.*
Carbonate lithique, oxalate, borate, acétate, tartrate, mucate, malate lithiques..... 492
Benzoate lithique, sélénite, chromate lithiques..... 493
C. SULFOSELS DE LITHIUM..... *ibid.*
Sulfhydrate lithique..... 493
Sulfocarbonate lithique, sulfarséniate, sulfarsénite, hyposulfarsénite, sulfomolybdate lithiques..... 494
Hypersulfomolybdate lithique, sulfotellurate trilithique.... 495

FIN DE LA TABLE.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

I. Des oxacides et des oxides ..... Page 1
A. Des oxacides a radical simple 4
I. Des acides du soufre ..... *ibid.*
1. De l'acide sulfurique ..... *ibid.*
2. De l'acide hyposulfurique 21
3. De l'acide sulfureux 23
4. De l'acide hyposulfureux 29
II. Des acides et des oxides du nitrogène 31
1. De l'acide nitrique ..... *ibid.*
2. De l'acide nitreux 37
3. Du gaz oxide nitrique 42
4. Du gaz oxide nitreux 45
III. Des acides et des oxides du phosphore 51
1. De l'acide phosphorique ..... *ibid.*
2. De l'acide phosphoreux 57
3. De l'acide hypophosphoreux 61
4. Des oxides du phosphore 62
IV. Des acides et des oxides du chlore 63
1. De l'acide oxichlorique 65
2. De l'acide chlorique 68
3. De l'acide chloreux 70
4. De l'oxide chloreux 74
V. De l'acide bromique 76
VI. De l'acide iodique 77
VII. Des acides et des oxides du carbone 80
1. De l'acide carbonique ..... *ibid.*
2. De l'acide oxalique 90
3. Du gaz oxide carbonique 98
De l'oxichloride carbonique 100
De l'oxichloride carbosulfureux 102
VIII. De l'acide borique 104
IX. De l'acide silicique 106
B. Des oxacides a radical composé 110
1. De l'acide acétique 114
2. De l'acide tartrique 121
De l'acide pyrotartrique 124
3. De l'acide citrique 125
De l'acide pyrocitrique 128
4. De l'acide malique 129
Acides empyreumatiques de l'acide malique 133
5. De l'acide benzoïque 134

6. De l'acide gallique ..... PAGE 138
7. De l'acide mucique 142
De l'acide pyromucique 143
8. De l'acide formique 144
9. De l'acide succinique 147
10. Des acides du cyanogène 151
Acide cyaneux 152
Acide fulminique 155
Acide cyanique 160
II. DES HYDRACIDES 162
A. DES HYDRACIDES A RADICAL SIMPLE 165
1. De l'acide hydrochlorique ..... *ibid.*
Eau régale 172
2. De l'acide hydrobromique 174
3. De l'acide hydriodique 175
4. De l'acide hydrofluorique 179
Fluoride borique 186
Acide hydrofluoborique 189
Fluoride silicique 190
Acide hydrofluosilicique 192
Fluoride silicique et acide borique 196
Combinaisons de l'acide hydrofluorique avec d'autres acides. 197
5. Du sulfide hydrique ..... *ibid.*
Hypersulfure d'hydrogène 204
Sulfide carbohydrique 206
B. DES HYDRACIDES A RADICAL COMPOSÉ 208
1. De l'acide hydrocyanique ..... *ibid.*
2. De l'acide hydrosulfocyanique 215
Du sulfocyanogène 217
De l'acide hydrosulfocyanique hydrosulfuré 221
3. De l'acide hydrohypersulfocyanique 223
Cyanogène hydrosulfuré 225
DES MÉTAUX 228
Propriétés physiques ..... *ibid.*
Propriétés chimiques 235
Division des métaux 236
Combinaison des métaux avec l'oxigène 237
Réduction des métaux 240
Histoire de la théorie de la combustion 246
Combinaisons des métaux avec le soufre 252
Combinaisons des métaux avec les corps halogènes 258
Combinaisons des métaux avec le phosphore 259
Combinaisons des métaux avec le carbone 260
Combinaisons des métaux avec l'hydrogène ..... *ibid.*
État des métaux dans la nature, manière de les extraire de leurs minerais, et méthode d'éprouver la richesse de ceux-ci ... 264
I. DIVISION .....
MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS, DONT LES OXIDES FORMENT DES ALCALIS ET DES TERRES 270
1. DU POTASSIUM 273
Extraction ..... *ibid.*
Propriétés 282

Des oxides de potassium ..... PAGE 285
Sousoxide de potassium ..... *ibid.*
Potasse et hydrate potassique ..... *ibid.*
Suroxide de potassium 296
Sulfures de potassium 297
Phosphure de potassium 307
Carbure de potassium 308
Borure de potassium 309
Siliciure de potassium ..... *ibid.*
Alliages de potassium ..... *ibid.*
2. DU SODIUM 311
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Sousoxide de sodium 312
Soude et hydrate sodique ..... *ibid.*
Suroxide de sodium 315
Sulfure sodique ..... *ibid.*
Amalgame de sodium 316
3. DU LITHIUM ..... *ibid.*
Lithine (hydrate lithique) 317
Sulfure lithique 320
4. DE L'AMMONIUM ..... *ibid.*
Amalgame d'ammonium 321
Ammoniaque 324
Potassium ou sodium et ammoniaque 334
Considérations théoriques sur l'ammonium et l'ammoniaque. 338
Sulfures d'ammonium 344
5. DU BARIUM 346
Baryte et hydrate barytique 347
Suroxide de barium 351
Sulfures de barium 352
Phosphure de barium 353
6. DU STRONTIUM ..... *ibid.*
Strontium et hydrate strontianique 354
Suroxide et hydrate du suroxide de strontium 355
Sulfures de strontium 356
7. DU CALCIUM ..... *ibid*
Chaux et hydrate calcique ..... *ibid.*
Suroxide et hydrate du suroxide de calcium 361
Sulfures de calcium ..... *ibid.*
Phosphure de calcium 362
8. DU MAGNÉSIUM 363
Magnésie et hydrate magnésique ..... *ibid.*
Sulfure de magnésium 365
9. DE L'ALUMINIUM 366
Extraction et propriétés ..... *ibid.*
Alumine et hydrate aluminique 369
Aluminates 372
Sulfure aluminique 374
Phosphure d'aluminium ..... *ibid.*
10. DU GLUCIUM 375
Glucine et hydrate glucique 376
Sulfure glucique 378

Phosphure glucique ..... PAGE 378
11. DE L'YTTRIUM ..... *ibid.*
Yttria et hydrate yttrique 379
Sulfure yttrique 382
Phosphure yttrique ..... *ibid.*
12. DU ZIRCONIUM ..... *ibid.*
Zircone et hydrate zirconique 385
Sulfure de zirconium 390
Carbure de zirconium ..... *ibid.*
13. DU THORIUM ..... *ibid.*
Thorine et hydrate thorique 392
Sulfure thorique 395
Phosphure thorique 396
II. DIVISION .....
DES MÉTAUX ÉLECTRONÉGATIFS QUI FORMENT DE PRÉFÉRENCE DES ACIDES AVEC L'OXIGÈNE 397
1. DU SÉLÉNIUM ..... *ibid.*
État naturel, extraction ..... *ibid.*
Propriétés 401
Combinaisons du sélénium avec l'oxigène 404
Oxide sélénique ..... *ibid.*
Acide sélénieux 405
Acide sélénique 410
Sélénide hydrique 412
Sulfure de sélénium 415
Séléniures de phosphore 417
Chlorures de sélénium 418
Bromure de sélénium 419
Sélénide carbonique ..... *ibid.*
Sélénibases et sélénides ..... *ibid.*
Séléniures de potassium 420
Séléniures d'ammonium 422
Séléniure de calcium 423
Séléniures aluminique, glucique, yttrique et séléniures des autres terres 424
Combinaisons du sélénium avec les corps gras 425
Le sélénium est-il un métal? ..... *ibid.*
2. DE L'ARSENIC 426
État métallique, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons de l'arsenic avec l'oxigène 427
Sousoxide arsenique ..... *ibid.*
Acide arsénieux 426
Acide arsenique 431
Arséniures d'hydrogène 433
Sulfures d'arsenic 437
Phosphure d'arsenic 441
Chlorure d'arsenic ..... *ibid.*
Chloride arsénieux ..... *ibid.*
Bromide arsénieux 442
Iodide arsénieux ..... *ibid.*
Fluoride arsénieux 443
Séléniure d'arsenic ..... *ibid.*

Arséniures métalliques (arséniures de potassium, de sodium, d'aluminium et de glucium) ..... PAGE 443
Empoisonnemens par l'arsenic 445
3. DU CHRÔME 453
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons du chrôme avec l'oxigène 455
Oxide chromique ..... *ibid.*
Oxide suschromique 456
Acide chromique 458
Sulfures de chrôme 463
Phosphure de chrôme 465
4. DU MOLYBDÈNE ..... *ibid.*
État naturel, extraction, propriétés 468
Combinaisons de l'oxigène avec le molybdène 469
Oxide et hydrate molybdeux 470
Oxide et hydrate molybdique 472
Acide molybdique 476
Oxide bleu de molybdène (molybdate molybdique) 477
Sulfures de molybdène 482
5. DU TUNGSTÈNE 483
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons du tungstène avec l'oxigène 484
Oxide tungstique ..... *ibid.*
Acide tungstique 486
Sulfures de tungstène 489
Chlorures de tungstène 491
Fluoride tungstique 492
6. DE L'ANTIMOINE 493
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons de l'antimoine avec l'oxigène 495
Oxide antimonique 496
Acide antimonieux 497
Acide antimonique 498
Sulfures d'antimoine 500
Kermès minéral 501
Phosphure d'antimoine 513
Combinaisons de l'antimoine avec les métaux ..... *ibid.*
7. DU TELLURE 516
État naturel, extraction, propriétés 516
Oxide tellurique 518
Telluride hydrique 519
Sulfide tellurique, persulfure de tellure 520
Telluribases et tellurides 521
Tellurures métalliques ..... *ibid.*
8. DU TANTALE 523
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons du tantale avec l'oxigène 526
Oxide tantalique ..... *ibid.*
Acide tantalique 527
Sulfure tantalique 530
Chlorure tantalique 532
Fluorure tantalique ..... *ibid.*

Alliages du tantale..... PAGE 533
9. DU TITANE..... 534
État naturel, extraction, propriétés..... *ibid.*
Combinaisons du titane avec l'oxigène..... 536
Oxide titanique..... *ibid.*
Acide titanique..... 538
Sulfure titanique..... 543
Phosphure de titane..... 544

FIN DE LA TABLE.

CHANGEMENS ET CORRECTIONS

DU SECOND VOLUME.

Page 60, lig. 17, un, *lisez* à un.
— 74, lig. 24, *chloreux*, *lisez chloreux* (1).
— 84, lig. 19, pouces, *lisez* pouces décimaux suédois.
— 132, lig. 6, son incristallisabilité, *lisez* la forme de ses cristaux.
— 140, lig. 11, les, *lisez* quelques.
— 162, lig. 2, un volume, *lisez* deux volumes.
— 176, lig. 34, d'hydrique, *lisez* dihydrique.
— 214, lig. 22, hydrogène mis en liberté, *lisez* hydrogène converti en eau.
— 231, lig. 26, à ne produire aucun, *lisez* à faire cesser tout.
— 236, lig. 37, *glucinium*, *lisez glucium*.
— 262, lig. 23, tellure d'argent, *lisez* tellure et d'argent.
— *id.*, lig. 24, tellure de plomb, *lisez* tellure et de plomb.
— 280, lig. 29, du haut en bas, *lisez* par-devant.
— 285, lig. 12, $1\frac{1}{5}$ *lisez* $\frac{1}{2}$.
— 296, lig. 8, d'aprè, *lisez* d'après.
— *id.* lig. 9, dan, *lisez* dans.
— *id.* lig. 10, dugaz, *lisez* du gaz.
— 299, lig. 16, de l'alcali, *lisez* l'alcali.
— 307, lig. 5, se précipite, *lisez* est précipité.
— 316, lig. 18, combinaisun, *lisez* combinaison.
— 350, lig. 30, l'eau baryte, *lisez* l'eau de baryte.
— 354, lig. 8, Qruikshank, *lisez* Cruickshank.
— 363, lig. 21, alcalines précédentes, *lisez* non alcalines suivantes.
— 401, lig. 29, essez, *lisez* assez.
— 408, lig. 36, le précipité, *lisez* la précipitation.
— 410, lig. 38, form qene, *lisez* forme que.
— 462, lig. 14, suschromate, *lisez* surchromate.

Planche IV, fig. 2, manquent a, b.
fig. 5, manque e, au haut de la figure.
fig. 8, manque le nombre de la figure; la lettre *b* doit être placée au milieu de la cloche. La lettre *d* en bas de la tige du volant, manque. En bas de la cloche il faut remplacer le *d* par un *g*.

CHANGEMENTS ET CORRECTIONS

DU SECOND VOLUME.

On trouve à la même Librairie :

HISTOIRE DE LA

RÉVOLUTION FRANÇAISE,

depuis 1789 jusqu'en 1814, par MIGNET.
2 vol. in-8° et une planche représentant la constitution de Sièye
Quatrième édition. PRIX : 14 fr.

MÉMOIRES POUR SERVIR

A L'HISTOIRE DE FRANCE

SOUS NAPOLÉON,

ÉCRITS A SAINTE-HÉLÈNE, ET PUBLIÉS SUR LES MANUSCRITS AUTO GRAPHES CORRIGÉS DE LA MAIN DE NAPOLÉON.

Napoléon, lors de son abdication à Fontainebleau, en faisan ses adieux à son armée lui avait dit : *J'écrirai les grande choses que nous avons faites ensemble :* il a tenu sa parole. Arriv à Sainte-Hélène en 1815, pendant les six dernières années de s vie il s'est principalement occupé de la rédaction de ses Mémoi res, et particulièrement de ses campagnes d'Italie qu'il a entière ment achevées. Nous déclarons qu'en les imprimant nous avons eu sous les yeux les manuscrits autographes entièrement corrigés de sa propre main.

ITINÉRAIRE DESCRIPTIF

DE L'ESPAGNE.

3e édition, revue et considérablement augmentée, PAR M. LE COMTE AL. DE LABORDE ;

Enrichie de vignettes représentant les principaux monuments de l'Espagne ; de deux grandes cartes géographiques ; d'un atlas in-4°, contenant des plans de villes et un grand nombre de cartes routières, dressées d'après les derniers documents parvenus au ministère de la Guerre.
6 vol. in-8° et atlas contenant 41 itinéraires et les plans de Gibral tar, Cadix, Madrid et Grenade. PRIX : 60 fr.

IMPRIMERIE DE A. FIRMIN DIDOT, RUE JACOB, N° 24.